

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia Instituut
Füüsikalise Keemia Õppetool

Karl Karu
**ANDMEBAAS IOONSETE VEDELIKE
ARVUTATUD OMADUSTEST**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: PhD Vladislav Ivaništšev

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2015

Sisukord

LÜHENDITE NIMISTU.....	3
SISSEJUHATUS.....	4
VALDKONNA ÜLEVAADE.....	5
Ioonsed vedelikud.....	5
Arvutuskeemia.....	6
Hartree–Focki meetod.....	6
Møller–Plesseti häiritusmeetod.....	7
Tihedusfunktsionaalteooria.....	7
Baaslaine funktsioonid.....	8
Korrektsoonid.....	8
DFT rakendused ioonsetele vedelikele.....	10
METOODIKA.....	11
Mudelid.....	11
Arvutusmeetodid.....	11
Informaatika.....	12
Arvutuste voog.....	13
Toorandmete hoiustamine.....	13
Tulemuste koondamine andmebaasi.....	14
Andmetöötlus andmebaasi abil.....	15
Arvutusvigade parandus.....	16
TULEMUSED.....	17
Elektronstruktuur.....	17
Elektrontihedus.....	18
Laenguülekanne ioonpaaris.....	20
Erinevate meetodite interaktsioonienergiate võrdlus.....	21
JÄRELDUSED JA ARUTELU.....	24
Arvutuslike ning eksperimentaalsete andmete võrdlus.....	24
Elektrokeemiline stabiilsus.....	24
Energeetika ja dünaamika.....	25
Tulevikuperspektiivid.....	28
KOKKUVÕTE.....	29
TÄNUAVALDUSED.....	30
SUMMARY.....	31
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU.....	32
LISAD.....	36

LÜHENDITE NIMISTU

HF	Hartree–Focki meetod
MP2	Teist järku Møller–Plesseti häiritusmeetod
CCSD(T)	Kõrgetasemeline post-Hartree–Fock meetod (<i>Coupled Cluster Singles and Doubles with perturbative Triple correction</i>)
DFT	Tihedusfunktsionaalteooria
LDA	Lokaalse tiheduse lähendus
GGA	Gradient-korrigeeritud lähendus
B3LYP	Funktsionaal, mis sisaldab Becke 88 vahetusfunktsionaali ning Lee, Yang ja Parri korrelatsioonifunktsionaali ning HF vahetusenergiat.
CAM-B3LYP	B3LYP funktsionaal, millele lisatakse HF vahetusenergiat, sõltuvalt interaktsiooni vahekaugusest
BLYP	GGA funktsionaal, mis sisaldab Becke 88 vahetusfunktsionaali ning Lee, Yang ja Parri korrelatsioonifunktsionaali.
LC-BLYP	BLYP funktsionaal, millele lisatakse HF vahetusenergiat, sõltuvalt interaktsiooni vahekaugusest
revPBE	Uuendatud Perdew–Burke–Ernzerhof vahetus- ning korrelatsioonifunktsionaal
BSSE	Baasfunktsiooni superpositsiooni viga
D3	Grimme poolempiiriline dispersioonikorrektsoon
gCP	Grimme geomeetiline Counterpoise' korrektsoon
MD	Molekulaardünaamika
NaRIBaS	Skriptimise raamistik (<i>Nanomaterials and Room Temperature Ionic Liquids in Bulk and Slab</i>)
LUMO, ϵ_{LUMO}	Madalaima energiaga tühi molekulaarorbital ning vastav energia
HOMO, ϵ_{HOMO}	Kõrgeima energiaga täidetud molekulaarorbital ning vastav energia
ΔE_{int}	Ioonpaari interaktsioonienergia
QSAR	Kvantitatiivne struktuur–aktiivsus sõltuvuse mudel

SISSEJUHATUS

Ajalooliselt on keemia olnud pigem rakenduslik ja eksperimentaalne teadus, kuid arvutite plahvatuslik areng möödunud sajandil on loonud võimaluse modelleerida keemiaalaseid probleeme laboratoorset eksperimenti läbi viimata. Arvutuslik lähenemine on üha enam muutumas eksperimendist paindlikumaks, mida on näha ioonsete vedelike näitel – alates 2007. aastast on ioonsete vedelike valdkonnas simulatsioonil põhinevate publikatsioonide arv ületanud eksperimendil põhinevate publikatsioonide arvu [1]. Kuigi simulatsioonide osatähtsus on kasvamas, rakendatakse harva simulatsioonide läbiviimisel informaatika meetodeid. Informaatika meetodite abil saab muuta simulatsioone efektiivsemaks ning kiiremaks, näiteks on võimalik leida uusi unikaalsete füsikeemiliste omadustega elektrolüüte, rakendades infotöötluse tehnikaid olemasolevatele mõõdetud ja/või arvutatud omadustele [2].

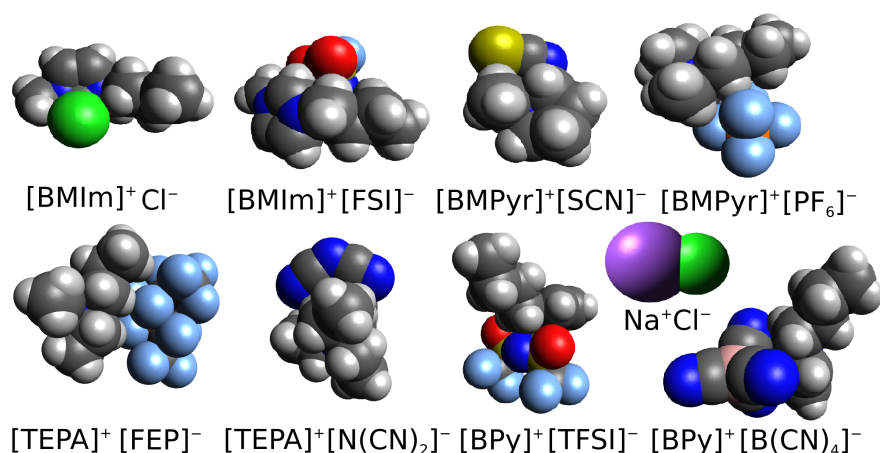
Selle töö raames oleme välja töötanud lihtsa arvutusliku töövoogu, mis põhineb mitmetel teoreetilistel meetoditel, arvutussimulatsioonidel ning informaatika tehnikatel. Samm – sammult kirjeldatakse arvutuslikku töövoogu automatiseerimist põhirõhuga andmebaasil, kuhu kogutakse arvutatud ioonsete vedelike omadused. Lisaks antakse ülevaade mõningate arvutusmeetodite rakendamisest ioonsete vedelike omaduste arvutamiseks, seostatakse arvutatud omadusi vastavate füsikeemiliste omadustega ning arutletakse töövoogu edasiarendamise perspektiivide üle.

1 VALDKONNA ÜLEVAADE

1.1 Ioonsed vedelikud

Ioonsed vedelikud on ained, mis koosnevad ionidest ja on madalatel temperatuuridel (alla 100°C) vedelas olekus. Hiljuti on ioonsed vedelikud saanud populaarseks uurimusobjektiks elektrokeemias kui solvendid, kuna nad on unikaalsete omadustega ja kõrge ioon-kontsentratsiooniga elektrolüüdid. Elektrokeemilistes süsteemides võivad ioonsed vedelikud asendada traditsiooniliselt kasutatud elektrolüütide lahuseid, kus peale ionide on suhteliselt suur hulk solventi [1,3].

Üks ionsete vedelike headest omadustest on nende madal aururõhk [4]. Lenduvad solvendid võivad olla kahjulikud keskkonnale ning tule- ja/või plahvatusohtlikud. Ka mittelenduv vedelik võib olla toksiline ja ohtlik, kuid tema iseeneslik levik on vähetõenäoline. Peale selle on ioonsed vedelikud stabiilsed suures potentsiaalivahemikus, mis on tunduvalt suurem kui veel või traditsioonilistel orgaanilistel solventidel [5]. Nõnda suur rakendusala annab võimaluse läbi viia elektrodiprotsesse, mis tavalises süsteemis viiks solvendi lagunemiseni. Ionsete vedelike elektrokeemilise stabiilsusakna suurust vähendavad tunduvalt lisandid nagu vesi ja orgaaniliste solventide jäägid, kuid on tehtud suuri edusamme ülipuhaste ionsete vedelike suunas [1]. Samuti on oluline elektrodimaterjal – on leitud, et metallidest annavad ionsete vedelike korral häid tulemusi Au, Pt, Hg ning Bi-elektroodid; ning katsetatakse laialdaselt erinevate süsinikmaterjalidest elektrodidega. Neid elektroode kasutakse piirpinna struktuuri ja dünaamika fundamentaalsetel uuringutel. Need omadused on kõrge ioon-kontsentratsiooniga ionsetes vedelikes tunduvalt erinevad kui lahjendatud solvendi sisaldavatest elektrolüütides [1]. Tartu Ülikoolis viiakse läbi nii fundamentaalseid elektrokeemia uuringuid [6–8] kui ka rakenduslikke superkondensaatorite [9] ja tehislihaste uurimisi [10].



Joonis 1: Kaheksa selles töös uuritud ionpaari 3D mudelid kujutatuna van der Waalsi pindadena. Võrdluseks toodud NaCl ionpaar.

Üldiselt on ioonsed ained madalatel temperatuuridel tahkes olekus, näiteks sulab NaCl 800°C juures. Et ioonne aine oleks vedel madalatel temperatuuridel, tuleb valida sellised ioonid, mille moodustatud kristallvõre oleks termodünaamiliselt ebasoodne [11]. Kui vaadata selles töös uuritud ioonseid vedelikke (Joonis 1), siis on näha, et antud ioonid on üpris suured ning ebasümmeetrilised. Nendest moodustatud kristallvõred on suhteliselt madala energiaga, sest interaktsioonid on nõrgemad, kui traditsioonilistes anorgaanilistesioonvõredes. Lisaks saavad suured ebasümmeetrilised ioonid lihtsamalt üksteisega paarduda ning moodustada erinevaid konformatsioone. Seetõttu on entalpiamuutus ($\Delta H_{\text{sul.}}$) väiksem ning entroopiamuutus ($\Delta S_{\text{sul.}}$) on suurem ioonsete vedelike sulamisel, võrreldes tavaliste anorgaaniliste soolade suulamisparameetritega [11]. Seega vastavalt võrrandile on ioonsete vedelike suulamistemperatuur ($T_{\text{sul.}}$) madalam:

$$T_{\text{sul.}} = \frac{\Delta H_{\text{sul.}}}{\Delta S_{\text{sul.}}}.$$

Ioonsete vedelike ioonide massiivsus ning keeruline ehitus takistab kahjuks massitransporti. Isegi kõige vähem viskoossed ioonsed vedelikud on kaks suurusjärku viskoossemad kui vesi. Eelnevast tulenevalt võib järeldada, et kuigi ioonsed vedelikud on kõrgmolaarsed elektrolüüdid, võib nende elektrijuhtivus olla madal võrreldes klassikaliste elektrolüüdilahustega, mis seab piiranguid nende elektrokeemilisele rakendusele [12].

Ioonsetele vedelikele otsitakse rakendusi ka väljaspool elektrokeemia valdkonda [13]. Neid kasutatakse sünteesireaktsioonides solvendina, milles lisandid (näiteks happed või haliidid) katalüüsivad antud reaktsiooni. Seejuures on võimalik ioonse vedeliku komponente derivatiseerida, suurendamaks nende katalüütilist aktiivsust. Samuti võib ioonseid vedelikke kasutada gaaside ning happejääkide selektiivseks sidumiseks. Näiteks on nad vastuvõtlikud CO₂-le, mida tahetakse ära kasutada nii CO₂ sidumiseks kui ka selle elektroredutseerimiseks [13].

1.2 Arvutuskeemia

1.2.1 Hartree–Focki meetod

Hartree–Focki meetod (HF) põhineb elektronide lainefunktsioonidel. Elektronide lainefunktsioon kirjeldab nende kvantmehaanilist olekut, millest ühtlasi lähtuvad kõik nende omadused. Et iga elektroni lainefunktsioon sõltub igast teisest elektronist ning tuumast, on vaja teha mitmeid lähendusi süsteemi lainefunktsiooni leidmiseks. Esiteks eeldatakse, et elektronide ning tuumade lainefunktsioone (seeläbi ka energiad) võib käsitleda üksteisest sõltumatult, sest nende osakeste massid erinevad niivõrd suurel määral (Born–Oppenheimeri lähendus). Teiseks eeldatakse, et iga osakese lainefunktsioon sõltub ainult temast endast (iseseisvate osakeste lähendus), mis toob loomulikult kaasa vea. Süsteemi kogulainefunktsioon (ja seeläbi

energia) leitakse kombineerides variatsioonimeetodiga meelevaldselt valitud baaslainefunktsioone, leidmaks sellised eksponendinäitajad, mille puhul on koguenergia madalaim. Lainefunktsiooni leidmine toimub iteratsioonides, kus iga eelneva lahendi alusel leitakse keskmisele elektronile mõjuv potentsiaal, millest lähtuvalt arvutatakse välja uued orbitaalid jne (*Self Consistent Field* protseduur), kuni koguenergia iteratsioonide vahel muutub vähem kui ettenähtud piirväärtus [14].

1.2.2 Møller–Plesseti häiritusmeetod

Møller–Plesseti (MP) häiritusmeetod lähtub HF meetodist, kuid lisab täpsema tulemuse saamiseks häiritusliikmed. Focki operaatorit kasutatakse kui ilma häirituseta operaatorit ning hamiltoniaanile lisatakse rittaarendusena häiritust sisaldavad liikmed, mis peaksid esindama süsteemi elektronkorrelatsiooni [15]. Selles töös kasutatakse teist järku (ehk lisaks HF meetodile arvestatakse rittaarendusest esimese ja teise astme liikmeid) MP häiritusmeetodit (MP2), et hinnata DFT funktsionaalide tulemuste täpsust.

1.2.3 Tihedusfunktsionaalteooria

Tihedusfunktsionaalteooria (*Density Functional Theory*, DFT) põhineb Hohenberg–Kohni teoreemidel [16], millest tulenevalt sõltub süsteemi põhioleku elektroonne energia üheselt elektrontihedusest (tuumadest tulenevat energiat käsitletakse eraldi vastavalt Born–Oppenheimeri lähendusele). Mitme keha lainefunktsioon sõltub elektronide puhul iga elektroni koordinaatidest, sest iga elektron interakteerub iga teisega (kokku $3n$ muutujat, kus n on elektronide koguarv). Elektrontiheduse funktsionaal sõltub ainult kolmest muutujast iga elektronide arvu puhul, sest elektrontihedus on igas ruumpunktis kindlalt määratud [17].

Tihedusfunktsionaalteooria rakendamiseks kasutatakse Kohn–Shami DFT mudelit, mis koosneb mitteinterakteeruvate osakestega orbitaalidest välises potentsiaalis (sarnaselt iseseisvate osakeste lähendusele) [18]. Võtmaks arvesse fakti, et reaalses süsteemis on elektronid üksteisega vastastikmõjus, tuleb lisada elektronide vahetus- ning korrelatsioonienergiad. Vahetus- ning korrelatsioonienergiate funktsionaali täpne kuju ei ole teada ning on tõenäoliselt väga keerukas [19].

Lokaalse tiheduse lähenduses (*Local Density Approximation*, LDA) vaadeldakse elektrontihedust kui ühtlase tihedusega elektrongaasi ning arvutatakse sel juhul täpne vahetus- ning korrelatsioonienergia. Sellise meetodi täpsus reaalse süsteemi suhtes on küsitav, kuid võib siiski ületada HF meetodi täpsuse. Gradient-korrigeeritud lähenduses (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) kujutatakse samuti elektrontihedust elektrongaasina, kuid arvestatakse lisaks elektrontihedusele ka elektrontiheduse muutumist ehk gradienti, seega saadud tulemused on täpsemad kui LDA puhul. Samuti kasutatakse hübriidseid meetodeid, mille puhul vahetus-

energia saadakse HF meetodiga ja vahetus- ning korrelatsioonienedgiad leitakse GGA/LDA meetodiga. Vahetusenergiad erinevatest meetoditest kombineeritakse sobivas vahekorras [19].

Antud töös kasutati DFT-meetoditest (1) B3LYP-i – hübriidne meetod, mis sisaldab Becke 88 vahetusfunktsionaali [20] ning Lee, Yang ja Parri korrelatsioonifunktsionaali [21]; (2) CAM-B3LYP-i, mis sisaldab samu komponente, kui B3LYP, DFT ja HF vahekorrad sõltuvad interaktsiooni kaugusest [22], mis parandab laenguülekande hindamist; (3) BLYP-i – GGA funktsionaal, mis sisaldab Becke 88 vahetusfunktsionaali ning Lee, Yang ja Parri korrelatsioonifunktsionaali; (4) LC-BLYP-i – sisaldab samu komponente kui BLYP, kuid kasutab kaugemate interaktsioonide puhul sarnaselt hübriidsetele funktsioonidele HF vahetusenergiad [22]; (5) revPBE-d – GGA funktsionaal, mis koosneb uuendatud Perdew–Burke–Ernzerhof vahetus- ning korrelatsioonifunktsionaalidest [23]. DFT tulemusi kõrvutatakse HF meetodiga ning võrdlusmeetodiga, milleks on Møller–Plesseti teist järku (MP2) häiritusteooria.

1.2.4 Baaslaine funktsioonid

Nagu HF meetodit kirjeldavas lõigus mainiti, kombineeritakse süsteemi laine funktsioon baaslaine funktsioonide komplektist, sest täpne laine funktsiooni kuju on teadmata. Samuti on DFT meetodi korral vaja elektroniheduse funktsionaali koostamiseks mingit eeskirja, sest süsteemi täpne laine funktsioon pole teada. Selles töös kasutati kõigi meetodite korral Ahlrichsi grupi poolt välja töötatud kolme eksponentinäitaja ning polarisatsioonifunktsioonidega (va vesinikkudel) baasfunktsioonide komplekti Def2-TZVP [24].

1.2.5 Korrektsioonid

Kuna iga meetod teeb elektroonse energia leidmiseks eelduseid, siis iseenesestmõistetavalt ei saa nad ka anda absoluutselt täpseid tulemusi. Meetodite süstemaatiliste puudujääkide kompenseerimiseks võib kasutada erinevaid korrektsioone.

Baasfunktsioonide intra- ja intermolekulaarne kattumine võib tehnilikult alandada süsteemi energiat. Baasfunktsioonide superpositsiooni viga (*Basis Set Superposition Error*, BSSE) võib parandada Counterpoise' korrektsiooniga, leides süsteemi fragmentide energiad kogu süsteemile vastava baasfunktsiooniga, mis saavutatakse kustutatades teise fragmendi tuumadest ja elektronidest tuleva vastasmõju eemaldamisega, ning lahutades tulemusest samade fragmentide energia arvutatuna neile vastavate baasfunktsioonidega. Järgnevas valemis on näidatud, kuidas arvutatakse kahest fragmendist, A ja B, koosneva dimeeri BSSE:

$$BSSE = E_A(AB) - E_A(A) + E_B(AB) - E_B(B),$$

kus alumine indeks tähistab, millise fragmendi energiaga on tegu ning sulgudes on märgitud, millisele fragmendile vastava baasfunktsiooniga on vastav energia leitud.

Kiirem võimalus BSSE-d arvesse võtta on poolempiirilise geomeetrilise Counterpoise' korrektsiooniga (gCP) [25], milles hinnatakse BSSE iga aatomi jaoks eraldi sõltuvalt baasfunktsioonidest ning arvutusmeetodist. Selline lähenemine võimaldab lihtsamini arvestada intramolekulaarset BSSE-d. Selles töös kasutatakse igas arvutuses gCP-d, mis arvutatakse valemiga:

$$gCP = \sigma \cdot \sum_A \sum_{B \neq A} e_{AB}^{\text{miss}} \cdot f_{\text{damp}}(R_{AB}),$$

kus σ on skaleeritav parameeter, R_{AB} on aatomite vaheline kaugus, summeeritakse üle kõigi aatomite, e^{miss} on aatomi energiateg erinevus, mis on arvutatud, lahutades suure baasfunktsiooniga leitud aatomi energiast parasjagu kasutatava baasfunktsiooniga leitud aatomi energia, ning f_{damp} on sumbumisfunktsioon.

Nii DFT kui HF meetodid eeldavad mingil sammul elektronide omavahelise interaktsiooni puudumist. Sellest tulenevalt alahindavad need meetodid energia arvutamisel dispersioonijõude, mida saab korrigeerida Grimme dispersioonikorrektsooniga (D3) [26], mis arvutab poolempiirilise valemiga paarikaupa aatomite interaktsioonienergiad. Kui aatomid on lähetikku, siis annab D3 ülepakutud tulemusi, seega kasutatakse eelmainitud korrektsoonis Becke ja Johnsoni sumbumisliiget, mis vähendab väikestel vahekauguste korral antud korrektsooni määra. Grimme *et al* on näidanud, et D3 korrektsoon annab ioonsete vedelikega seotud arvutustel häid tulemusi [26]. Grimme dispersioonikorrektsooni D3 kasutatakse selles töös HF ning DFT meetodite korral (va LC-BLYP korral, sest sellel funktsionaalil puudusid Orca 3 tarkvaras sumbumisliikme parameetrid).

Dispersioonikorrektsooni kirjeldab valem:

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_{n,AB}}{R_{AB}^n} f_{\text{damp}}(R_{AB}),$$

kus summeeritakse üle kõigi aatompaaride, R_{AB} on aatomitevaheline kaugus, $C_{n,AB}$ on fikseeritud väärtusega parameeter ning s_n on skaleeritav parameeter, mille valik sõltub kasutatavast funktsionaalist, ning f_{damp} on sumbumisfunktsioon.

Mõnede DFT funktsionaalide (näiteks LC-BLYP, CAM-B3LYP selles töös) puhul kasutatakse korrektsooni vahetusinteraktsiooni jaoks, nii et lühemate interaktsioonide jaoks kasutatakse pigem GGA või LDA vahetusenergiat ning pikemate interaktsioonide jaoks HF vahetusenergiat.

1.3 DFT rakendused ioonsetele vedelikele

Tihedusefunktsionaalteoorial põhinevad meetodid on leidnud laia kasutust ioonsete vedelike elektronstruktuuride ning molekulaardünaamika (*Molecular Dynamics*, MD) simulatsioonide jõuväljade parameetrite leidmisel. DFT meetodid on suhteliselt odavad, kuid neil on süsteematisi puudujääke, mille arvestamata jätmisel võib mõningatest süsteemide korral saada vale ettekujutuse elektronstruktuurist ja ioonsetest vastastikmõjudest [27].

Vähestes ioonseid vedelikke uurivates töödes on DFT meetoditega saadud tulemusi kõrvutatud täpsemate post-Hartree–Fock meetoditega (näiteks MP2-ga või CCSD(T)-ga), mõistmaks kui suurel määral mõjutavad arvutustulemusi baasfunktsioonide superpositsiooni vead, isendaga interakteerumise viga (*Self-Interaction Error*, SIE) ja dispersioonijõudude alahindamine. Zahn *et al* hindasid oma hiljutises töös 236 ioonpaari korral BSSE-d ja dispersioonijõude, näitamaks baasfunktsiooni ja funktsionaali valiku mõju arvutustulemuse õigsusele. Nad leidsid, et kasutades funktsionaale, mis arvestavad dispersioonijõude, koos mahukamate baasfunktsioonidega saab kõige täpsemaid tulemusi [27]. Mõningad funktsionaalid (näiteks M06 ja temast lähtuvad funktsionaalid) sisaldavad otsest dispersioonijõudude korrigeerimist, ülejäänud funktsionaalide korral saab rakendada erinevaid empiirilisi korrigeerimismeetodeid, nagu näiteks Grimme korrigeerimine D3 [26].

Grimme *et al* näitasid, et tavaliste funktsionaalidega, mis ei võta arvesse SIE-t ega paranda dispersioonijõude, saadud interaktsioonienergiad ja laenguülekanne anioonilt katioonile erinesid olulisel määral täpsemate meetoditega saadutest. Tulemused paranesid oluliselt, kui teostati suhteliselt odav dispersioonijõudude korrigeerimine [26].

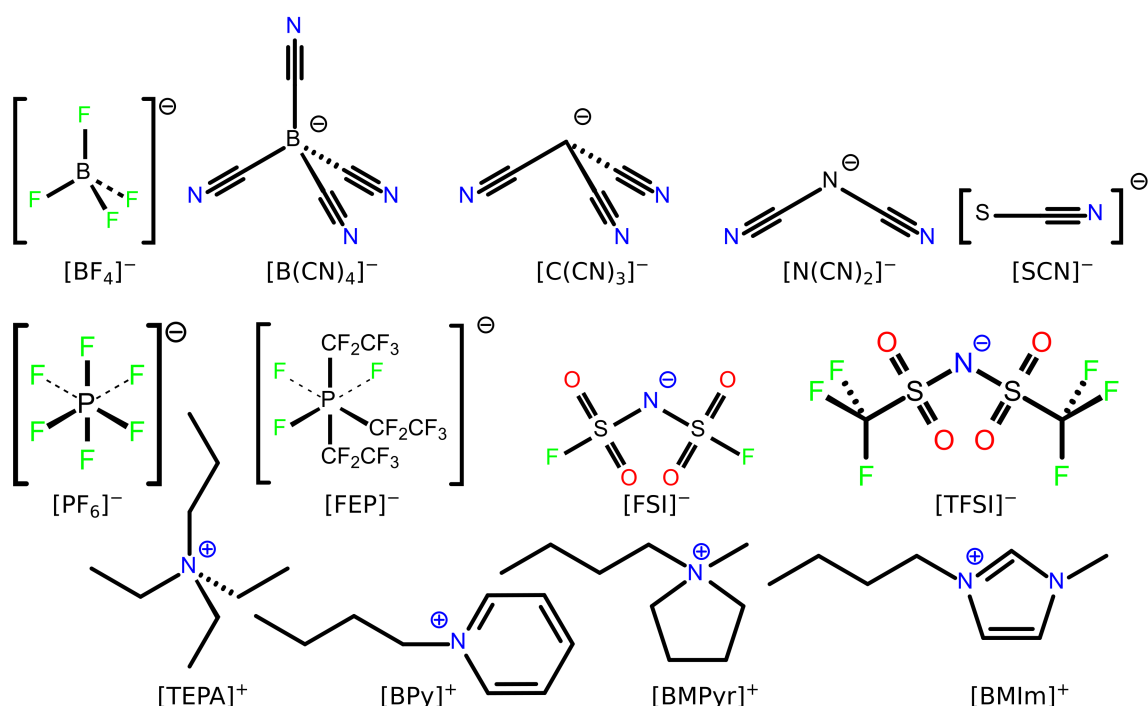
SIE mõju ioonsete vedelike DFT arvutustele on meie teada senini uuritud ainult ühes varasemas töös [26], kus järelitati, et kolme uuritud ioonse vedeliku ioonpaari korral on SIE suhteliselt väike. Samas on SIE mõju paljude orgaaniliste molekulide ja leelismetallide halogeniidide puhul leitud olevat arvestatavas suurusjärgus [28–30], mis annab alust arvata, et selle efekti mõju võib olla oluline ka halogeniidioone sisaldavate ioonsete vedelike korral.

Post-Hartree–Fock arvutused nagu MP2 on tavaliselt täpsemad kui DFT-l põhinevad arvutused, kuid samas ka palju aeganõudvamad. Nimelt on MP2 SIE-vaba ning võimeline arvestama dispersiooniinteraktsioone. Izgorodina *et al* võrdlesid mitmete DFT funktsionaalidega saadud arvutustulemusi MP2-ga saadud tulemustega ning leidsid, et mõningate DFT funktsionaalide tulemused on lähedased MP2 tulemustele, kuid vajavad siiski täiendavat korrigeerimist [31]. Zahn *et al* näitasid, et DFT funktsionaalid dispersioonijõudude korrigeerimisega annavad ioonsete vedelike korral täpseid ja kiireid tulemusi ning sobivad energeetiliste parameetrite arvutusteks [27].

2 METOODIKA

2.1 Mudelid

Antud töös uuriti kõiki ionipaare, mis on koostatud neljast katioonist: trietüülpropüül-amoonium – [TEPA]⁺, butüülmetüülimidasoolium – [BMIm]⁺, butüülmetüülpürrolidiinium – [BMPyr]⁺ ja butüülpüridiinium – [BPy]⁺; ning 12 anioonist: tetratsüanoboraat – [B(CN)₄]⁻, tetrafluoroboraat – [BF₄]⁻, bromiid – Br⁻, tritsüanometaniid – [C(CN)₃]⁻, kloriid – Cl⁻, ditsüanamiid – [N(CN)₂]⁻, tris(perfluoroetüül)trifluorofosfaat – [FEP]⁻, bis(fluorosulfo-nüül)imiid – [FSI]⁻, jodiid – I⁻, bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid – [TFSI]⁻, heksafluorofosfaat – [PF₆]⁻ ja tiotsüanaat – [SCN]⁻. Üksikud ioonid (va halogeniidid) on kujutatud joonisel 2 ning mõndade valitud ionipaaride mudelid van der Waalsi pindadena on toodud joonisel 1.



Joonis 2: 2D mudelid selles töös uuritud ioonidest, va Cl⁻, Br⁻, I⁻.

2.2 Arvutusmeetodid

Kõik arvutused viidi läbi Orca 3 tarkvaraga, mis on kvantkeemia programmide pakett. Orca 3 sisaldab levinumaid elektroonse struktuuri simulatsiooni meetodeid (nt DFT, HF, semiempii-rilised meetodid ning kõrgkvaliteetsed *ab initio* meetodid) [42]. Antud töös arvutatati erine-vate funktsionaalide ja korrektsioonidega 48 ioonse vedeliku ionipaari parameetrid. Ioonpaa-ride geomeetria optimeeriti madalaima energiaga olekule Grimme dispersioonkorrektiooni (D3) [26], geomeetrilise Counterpoise' korrektsiooni (gCP) [25], revPBE ja BLYP funk-t-sionaalide ning Def2-TZVP baasfunktsioonide abil. Võrdluseks kasutatakse Møller–Plesseti teist järku (MP2) meetodiga teostatud arvutusi, mis annab ioonsete vedelike puhul teadaole-valt täpsemaid tulemusi, kui korrektsioonideta DFT või hübriidsed meetodid [27].

Käesolevas töös kasutatakse samuti erinevate korrektsioonidega DFT funktsionaale (BLYP, revPBE), hübriidseid funktsionaale (B3LYP, CAM-B3LYP, LC-BLYP) ning Hartree–Fock meetodit (HF), mõistmaks millised funktsionaalid ja nende korrektsioonid on õigustatud ionsete vedelike (või isegi konkreetsete ioonpaaride) parameetrite arvutamiseks. Võimalusel kasutati ka nn RIJK lähenemist, mis kiirendab artuvust.

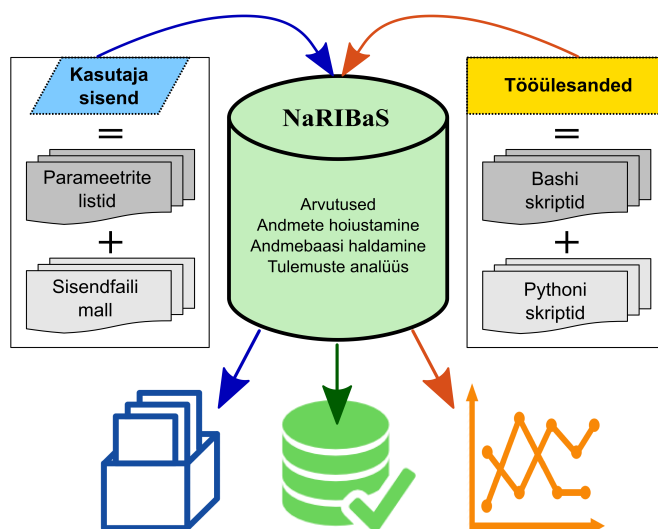
Üldiselt annab DFT meetod täpsemaid tulemusi kui HF meetod, sest tehakse lähendusi, arvestamaks elektronide korrelatsioonienergiat. MP2 häiritusmeetod on mõlemast eelmainitud meetodist täpsem, kuid ka palju aeganõudvam ja kulukam. HF ja DFT hübriidsed meetodid parandavad tulemusi nagu interaktsioonienergia ning orbitaalide energia, aga on aeglasemad kui DFT meetodid. D3 ja gCP korrektsioonid ei mõjuta oluliselt arvutuse kiirust, kuid täiendavad DFT meetodi kvaliteeti MP2 tasemini. Selles töös on saavutatud MP2 meetodile lähenev täpsus, lisades DFT meetodile asjakohased korrektsioonid (gCP, LC, D3) [25,26].

2.3 Informaatika

Tavaline arvutusprotsess, uurimaks ionse vedeliku omadusi, koosneb mitmest sammust: iga arvutuse jaoks tuleb luua sisendfaili, käivitada arvutus, paigutada väljundfailid süsteemselt hoiule, leida väljundfailidest kindlad väljad ning viia läbi andmetöötlus. Paljudes töodes sooritatakse kõik need sammud nii, et teadlase osalemine igal sammul ja igal arvutusel on paratamatu. Vaid vähestes töodes kasutatakse uudsemad informaatika tehnikaid, nagu andmebaasi haldamine, „andmete kaevandamine” ja arvutuste voo automatiseerimine. Näiteks esimene ionsete vedelike infot sisaldav andmebaas loodi aastal 2010 (COSMObaseIL) [43]; see kaubanduslik andmebaas sisaldab 212 katiooni ja 67 aniooni andmeid. Teise andmebaasi avaldasid hiljuti Zahn *et al* (IL-2013) [27]; see avalik andmebaas sisaldab 236 ionsete vedelike ioonpaaride geomeetriaid (xyz failidena) ning CCSD(T) energia väärtuseid. Alles 2015. aastal pakkusid Qu *et al* [2] välja täiesti automatiseeritud töövoogu erinevate elektrolüütide omaduste (sh ionsete vedelike) arvutusteks ning arvutatud andmete andmebaasis hoidmiseks ja töötlemiseks. Sellest võib järeldada, et huvi informaatika tehnikate kasutamisele tasapisi kasvab, kuid enamus teadureid kasutavad siia manuaalseid või poolmanuaalseid vahendeid arvutuste läbiviimiseks. Nende vahendite hulgas on näiteks tabelarvutusprogrammide kasutamine, mis eeldab andmete käsitsi kopeerimist ja paratamatult toob kaasa pöördumatu andmete kao. Automatiseerimine skriptidega võimaldab ühendada kõik eelmainitud arvutusprotsessi sammud vooks, mis kiirendab arvutuse kulgu ja andmete analüüsi ning väldib juhuslikke vigu.

2.3.1 Arvutuste voog

Käesolevas töös arvutati 48 ioonpaari ning 16 üksiku iooni omadusi 7 erineva meetodiga (kokku 448 arvutust). Arvutuste voo automatiseerimiseks loodi skript, mis valmistab malli põhjal arvutuse sisendfaili, kopeerib selle arvutustarkvara kausta, käivitab arvutuse ning paigutab tulemused ettenähtud kohta hoiule. Et sama protseduur viia läbi teiste parameetritega – näiteks teise ioonpaariga – kasutati selles töös NaRIBaS-i (*Nanomaterials and Room Temperature Ionic Liquids in Bulk and Slab*) [44].



Joonis 3: NaRIBaS-i raamistiku põhimõtteskeem.

NaRIBaS on raamistik, mis on rajatud Kathleen Kirchneri poolt (Max Plancki Instituudist) ning mida arendatakse praegusel momendil edasi ja toetatakse töö autori poolt. NaRIBaS-i kasutamiseks luuakse muutuvate parameetritega listid ning defineeritakse tööülesanne. NaRIBaS-i käivitamisel viiakse see tööülesanne järjest läbi iga unikaalse kombinatsiooniga listide elementidest. Näiteks antud töös koondati listidesse ioonpaarid ning arvutusmeetodid, sel juhul oli NaRIBaS-i tööülesanne skript (Skript 3, lisades), mis valmistab malli alusel sisendfaili (Skript 2, lisades), käivitab arvutuse ning paigutab väljundfailid, luues uue kausta antud ioonpaari ja meetodi nimega. Kui üks samm sai teostatud, siis viidi automaatselt sama ülesanne läbi järgmise kombinatsiooniga listi elementidest. Tulemusena saadi iga ioonpaari arvutuse väljundfailid iga meetodiga paigutatuna omanimelisse kausta. Failide töötlemiseks kasutati Bashi ning Pythoni skripte.

2.3.2 Toorandmete hoiustamine

Suure andmete hulga korral on oluline nende süstemaatiline salvestamine struktureeritud kujul. Skripti 3 ridadel 16–19 on näha, kuidas arvutusparameetrite alusel loodi igale arvutustulemusele unikaalne, kuid loogiliselt leitav alamkaust. Selline struktuur on eelduseks automaatsele andmetöötlemisele – antud töö puhul andmebaasi koostamisele.

Andmete kaotamise vältimiseks tark- või riistvara rikke tõttu sünkroniseeriti kõik tulemused jooksvalt pilve [45]. Pilve sünkronisatsioon aitab samuti hallata arvutusi läbi interneti, sest kogu progress on jooksvalt näha, kui valitud andmed sünkroniseerida ka parasjagu kasutatavasse arvutisse. Arvutavale arvutile uute käskude andmiseks kasutati turvakesta. Analoogne lahendus terminali–pilve tandemile arvutava arvuti kontrollimiseks oleks tarkvara, mis edastab terve dünaamilise kasutajaliidese (näiteks TeamViewer), kuid terve kasutajaliidese edastamine on koormav internetiühendusele ning osutus ebamugavamaks.

2.3.3 Tulemuste koondamine andmebaasi

Kvantkeemia arvutuste tulemusfailid ei ole küll väga suured, kuid arvutustulemuste jagamisel ning pilves hoiustamisel on suurte failidega töötamine ajakuulukas. Samuti on süsteemselt kaustadesse paigutatud faile andmetöötuse jaoks keerukam avada. Nende probleemide vältimiseks otsustati tulemused koondada andmebaasi. Andmebaasi formaadiks valiti JSON (JavaScript Object Notation), mis koosneb atribuut–väärtus paaridest. Formaadi valikul lähtuti (1) optimaalsusest – iga sissekanne JSON-failis sisaldab vaid neid atribuut–väärtus paare, mis talle omistatakse. Tabelil põhinevad andmebaasid (näiteks laialtkasutatud MySQL) loovad uue välja igale reale uue veeruindeksi lisamisega, mis võib kaasa tuua konflikte andmebaasi andmete analüüsil ning lisab mahtu; (2) inimloetavusest – kuigi tabelid on tänapäeval levinud viis andmeid kujutada, siis ka JSON formaadi lugemine toimub intuiitiivselt. Erinevad sissekanded on eristatavad taanete järgi ning andmed on esitatud atribuut–väärtus paaridena.

Täiendavaks mahu vähendamiseks otsustati andmebaasis arvutatud andmetele vastavates sissekannetes mitte näidata kogu informatsiooni arvutusmeetodi ning keemilise ühendi kohta. Selle teostamiseks lisatakse arvutusmeetodid ja keemilised ühendid eraldi sissekannetena andmebaasi ning arvutusandmete juurde jäetakse väljad, kus on kirjas andmebaasi elementide indeksid, kus on vastavad andmed olemas. Selline meetod vähendab küll inimloetavust, kuid indeksite järgi on siiski võimalik üles otsida, millise meetodiga ning mis ühendi jaoks antud tulemused saadud on. Kuna iga meetodit ning ühendit on vaja kirjeldada vaid ühe korra, siis väheneb andmebaasi maht tunduvalt. Käesolevas töös sooritatud arvutuste väljundfailide kogusuurus on 4 gigabaiti, andmebaasi suurus aga on kolm suurusjärku väiksem.

Skript 1 on näidis andmebaasi struktuurist, mis on moodustatud kahest fiktiivsest arvutustulemusest [BMIm]Br ning [BMIm]Cl ioonpaaridega B3LYP funktsionaaliga. Sissekanded „1” ja „2” vastavad keemilistele ühenditele, sissekanne „3” vastab arvutusmeetodile ning sissekanded „4” ja „5” vastavad konkreetsetele arvutustulemustele, mis on mõlemad seotud vastava keemilise ühendi ning arvutusmeetodiga.

```
[
  {
    "1": {
      "name": "BMImCl",
      "anion": "Cl",
      "cation": "BMIm",
    }
  },
  {
    "2": {
      "name": "BMImBr",
      "anion": "Br",
      "cation": "BMIm",
    }
  },
  {
    "3": {
      "method": "RKS",
      "functional": "B3LYP D3BJ",
      "basis_set": "Def2-TZVP gCP (DFT/TZ) "
    }
  },
  {
    "4": {
      "method": 3,
      "species": 1,
      "energy": "-883.534925994368",
      "dipole": "8.48554"
    }
  },
  {
    "5": {
      "method": 3,
      "species": 2,
      "energy": "-2997.596559975488",
      "dipole": "9.65993"
    }
  }
]
```

Skript 1: Lihtsustatud näidis andmebaasi struktuurist, kuhu on kogutud kahe ioonpaari energia ning dipoolmoment arvutatuna sama meetodiga.

Selle töö tulemusena moodustatud andmebaasi koondati 448 arvutuse tulemustest Mullikeni laengud, Hirshfeldi laengud, elektroonsed energiad, dipoolmomendid, LUMO energiad, HOMO energiad, CHELPG laengud, ühendite geomeetriad karteesiuse koordinaatidena ning ioonpaaridele (andmebaas sisaldab ka üksikute ionite arvutuste tulemusi) lisati arvutatud interaktsioonenergia. Andmebaasi moodustati NaRIBaS-i töövoo ning skripti 4 abil (vt Lisadest).

2.3.4 Andmetöötlus andmebaasi abil

Andmetöötlus lihtsustub, kui tulemused koguda andmebaasi. Näiteks arvutati antud töö käigus ioonpaaride interaktsioonenergiad, kasutades vaid ühte skripti ning loodud andmebaasi, kust skript leidis iga ioonpaari energia ja lahutas sellest talle vastavate üksikute ionide energiad. Andmebaasis olevatest andmetest on lihtne luua ka graafikuid. Näiteks võib lasta skriptil otsida välja mitme ioonpaari valitud omaduse, mis on sama arvutusmeetodiga arvutatud (nt Skript 5, Lisades). Tulemust on võimalik visualiseerida tulemuse Pythoni paketi Matplotlib abil, mida on tehtud ka kõigi antud töös koostatud graafikute korral [46].

Andmebaasi olemasolu muudab mugavamaks koostöö teiste kaastöötajatega, sest väikest andmebaasi on kiirem läbi interneti jagada. Samade skriptidega saavad teised kaastöötajad lisada andmebaasi täiendavat informatsiooni või reprodutseerida sajaprotsendiliselt teostatud arvutusi ning visandatud graafikuid, sest kõik algandmed on täpselt ja läbipaistvalt andmebaasi sisse kantud.

Struktureeritud andmebaasi mudel võimaldab lisaks graafikute koostamisele ka rakendada automaatseid andmeanalüüsimetodeid (nagu näiteks QSAR-mudeli koostamine). Antud töös koostatud andmebaas on selliste meetodite kasutamiseks veel liiga väike, kuid arendatud tööriistad võimaldavad andmebaasi laiendada.

2.3.5 Arvutusvigade parandus

Töö jooksul esines arvutuste läbiviimisel ning tulemustes mitmeid süstemaatilisi vigu (vt Tabel 4, lisades). Suure baasfunktsioonide komplektiga arvutamisel on tarvis palju operatiivmälul. Mõningate suuremate ionpaaride (nt $[FEP]^-$ aniooniga ionpaaride korral) katkes arvutus mälupuuduse tõttu ning arvutuste teostamiseks tuli sisendfailides defineerida arvutusprogrammile suuremad mälukasutusõigused.

Algselt katkesid kõik nii CAM-B3LYP kui LC-BLYP funktsionaalidega teostatud arvutused ning selgus, et nende korral ei saa rakendada RIJK lähendus, mida kasutati teiste arvutuste puhul. Ilmnes veel, et RIJK lähenduse kasutamisel tuleb selle jaoks defineerida eraldi baasfunktsioonide komplekt.

Seejärel olid kõik LC-BLYP funktsionaali arvutatud energiad ikka tunduvalt erinevad teiste meetodite energiatest, seetõttu et integreerimisvõrgustiku tihedus oli liiga madal, mis tuli samuti käsitsi sisendfaili mallis ümberdefineerida.

Üksikud problemaatilised arvutused ei koondunud, kuigi kõik parameetrid olid korrektsed. Sel juhul oli viga tingitud tarkara ebaõnnestunud katsest jaotada arvutusprotsessi arvuti protsessorite vahel ning arvutus tuli läbi viia käsitsi (väljaspool arvutusvoogu) ning vajadusel ka ainult ühel protsessoril.

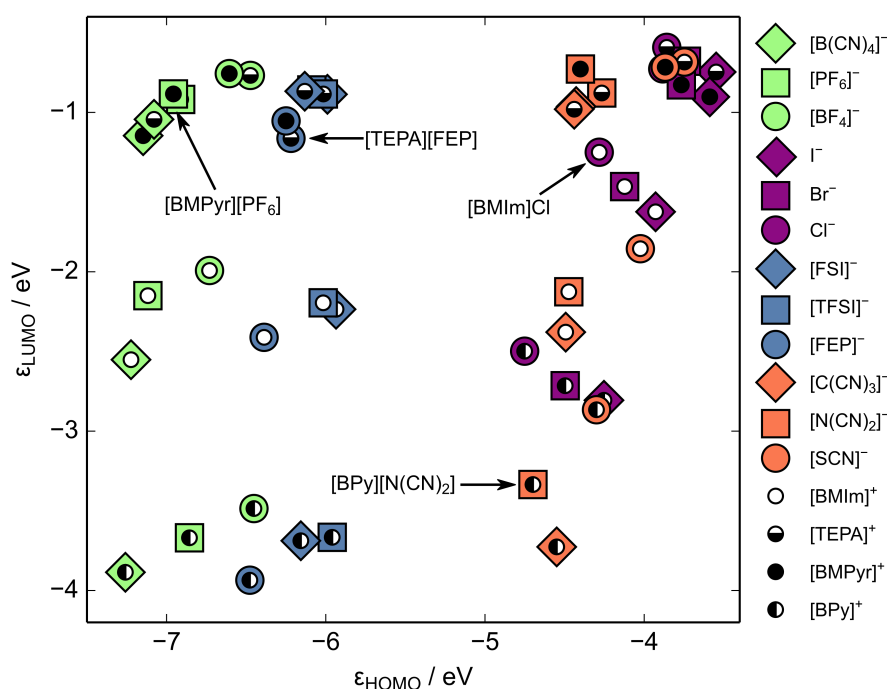
Kuna vead annavad unikaalse veateate väljundfaili, siis on võimalik automatiseerida uue arvutuse käivitamine, kus on parandatud vajalikud parameetrid arvutuse õnnestumiseks. Sellist lähenemist kasutasid Qu *et al* [2], mis vähendas ebaõnnestunud arvutuste osakaalu nende andmebaasis kuni ühe protsendini. Sarnast lähenemist kavatseme tulevikus rakendada oma töövoogu.

3 TULEMUSED

Automaatse töövoo abil viidi DFT, HF ning MP2 meetoditega läbi arvutused uurimaks 48 mainitud ioonilise vedeliku ioonpaari. Andmed koguti süstemaatiliselt andmebaasi ning andmetöötlus viidi läbi skriptide abil andmebaasile päringuid esitades.

3.1 Elektronstruktuur

Joonisel 4 vastab iga sisemine ring ioonpaari katioonile ning ümbritsev suurem kujund vastava ioonpaari anioonile. Kokku on kujutatud 48 ioonpaari HOMO (kõrgeima energiaga täidetud molekulaarorbitaal) ning LUMO (madalaima energiaga täitmata molekulaarorbitaal) energiad (vastavalt ϵ_{HOMO} ning ϵ_{LUMO}) arvutatuna BLYP funktsionaaliga.

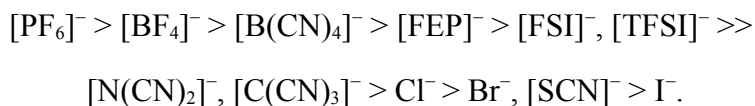


Joonis 4: 48 ioonpaari HOMO ja LUMO energia väärtused arvutatuna BLYP funktsionaaliga.

Molekulaarorbitaalid on loodud lineaarkombinatsioonina aatomorbitaalidest ning seejuures võib täheldada, et HOMO moodustavad eelkõige anioonile kuuluvad aatomorbitaalid ning LUMO moodustavad eelkõige katioonile kuuluvad aatomorbitaalid. Ioonpaari elektrokeemiline stabiilsus on otseselt seotud tema ϵ_{HOMO} ja ϵ_{LUMO} väärtustega – mida suurem on ϵ_{LUMO} ja ϵ_{HOMO} energiatega vahe (ehk mida kõrgem ϵ_{LUMO} ning madalam ϵ_{HOMO}), seda stabiilsem on ioonpaar. Täidetud orbitaalid on madala energiaga ning seega elektronid sealt lihtsalt ei lahku, täitmata orbitaalid on kõrge energiaga – sinna liituksid ainult veel kõrgema energiaga elektronid. Joonisel paiknevad stabiilsemad ioonpaarid vastavalt üleval vasakul ning ebastabiilsemad all paremal.

Jooniselt on näha, et sama katiooni ioonpaarid on lähedaste ϵ_{LUMO} väärtustega (näiteks kõigi $[\text{TEPA}]^+$ iooni sisaldavate paaride ϵ_{LUMO} jääb 1 eV ulatusse). Anioonide sisalduse järgi on süsteemsed erinevused veel märgatavamad. On näha, et kõik halogeniidid ning tsüanaadid (va tetratsüanoboraat) on vähemalt 1 eV võrra kõrgema ϵ_{HOMO} väärtusega kui teisi anioone sisaldavad ioonpaarid. Stabiilseimaks osutuvad heksafluorofosfaat ning tetrafluoroboraat. Mõnevõrra halvema stabiilsusega on $[\text{FEP}]^-$, $[\text{FSI}]^-$ ning $[\text{TFSI}]^-$ anioonide paarid.

ϵ_{HOMO} alusel kahaneb anioonide stabiilsus reas järgnevalt:



Sama järjestus kationide puhul (ϵ_{LUMO} alusel): $[\text{TEPA}]^+$, $[\text{BMPyr}]^+ > [\text{BMIm}]^+ > [\text{BPy}]^+$.

3.2 Elektrontihedus

Dipoolmoment (μ) on süsteemi laengute eraldust kirjeldav suurus. Selle arvutamiseks integreeritakse üle elektrontiheduse ($\rho(r)$), leidmaks negatiivse laengu keset ning positiivse laengu kese leitakse arvestades tuumade (A) asukohti:

$$\mu = \sum_A Z_A R_A - \int \rho(r) r dr.$$

Dipoolmoment võrdub erimärgiliste laengute keskmete vahelise kauguse (r) ning laengu absoluutväärtuse korrutisega:

$$\mu = q \times r.$$

Joonisel 5 on kujutatud MP2 meetodiga arvutatud 48 ioonpaari dipoolmomendi sõltuvus ioonpaari interaktsioonienergiast, kus ioonpaari interaktsioonienergiad leiti valemiga:

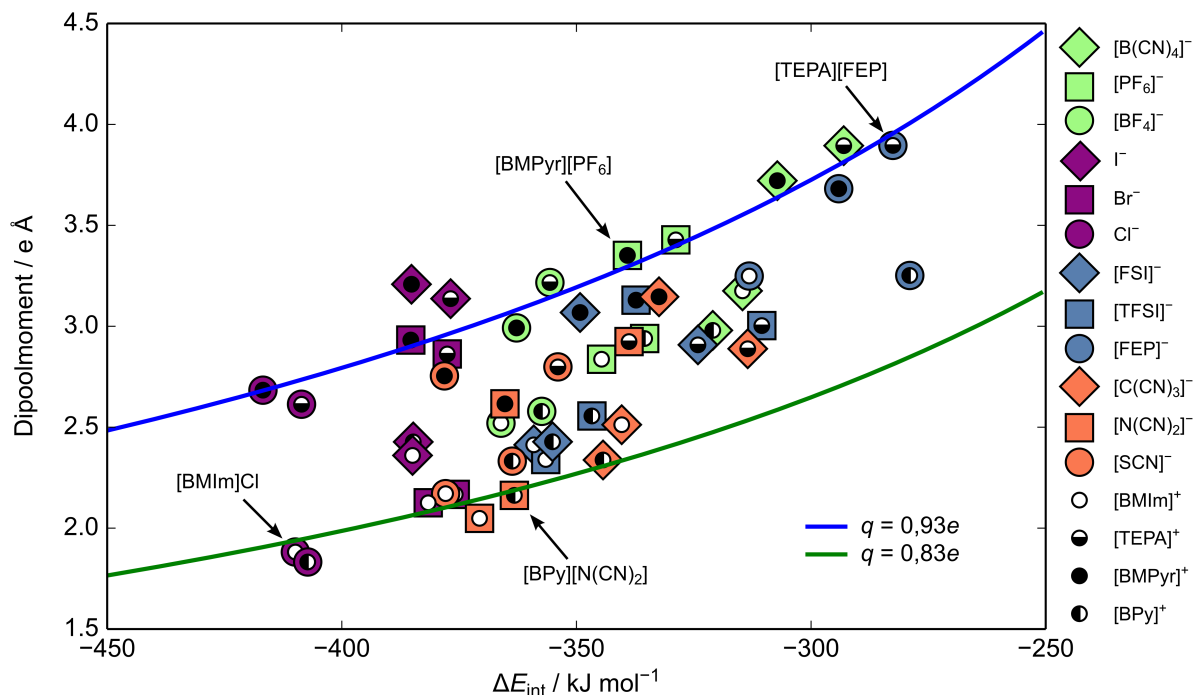
$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{ioonpaar}} - (E_{\text{anioon}} + E_{\text{kation}}).$$

Ioonide interaktsioonienergia olulisim komponent on kuloniline vastasmõju, mida kirjeldab valem:

$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{k \times q^2}{r},$$

kus q on vastavate osakeste laengute absoluutväärtus, r on laengute vaheline kaugus ning konstant $k = 1389,35 \text{ kJ } \text{\AA} \text{ mol}^{-1}$.

Ioonide suurus on põhiline tegur, mis antud joonisel ioonpaare eristab. Suurem laengute vaheline kaugus suurendab dipoolmomenti, sest dipoolmoment sõltub otseselt laengu keskmete vahelaugusest. Teiseks on suuremate ioonpaaride kuloniline interaktsioon väiksem suuremate



Joonis 5: Dipoolmomendi sõltuvus ioonpaari interaktsioonienergiast arvatuna MP2 meetodiga. Kõverad on arvatud alloleva seose põhjal.

ioonide korral. Kui teha lihtsustus, et kogu interaktsioon on põhjustatud kulonilisest interaktsioonist, siis eristuksid ioonpaarid joonisel suuruse järgi vastavalt võrrandile:

$$\mu = k \frac{q^3}{\Delta E_{\text{int}}}$$

Eelneva valemi alusel lisati joonisele kaks joont, mis vastavad olukordadele, kus ionide efektiivsete laengute absoluutväärtused on vastavalt 0,93 ning 0,83 elementarlaengut. Kui toimub laenguülekanne anioonilt katioonile ehk ionide efektiivse laengu absoluutväärtus on väiksem ühest, siis punktid nihkuvad graafikul alla poole. Laenguülekanne suurenedes väheneb dipoolmoment, sest väheneb ionide efektiivne laeng.

On näha, et punktid hõlbivad sirgetest, sest laenguülekanne pole erinevatel ioonpaaridel sama väärtusega ning mõjuvad ka teised vastastikmõjud, eelkõige dispersioonijõud. Näiteks [BMPyr]⁺ ning [TEPA]⁺ iooni sisaldavate ioonpaaride andmepunktid on graafikul kõrgemal kui vastavad [BMIm]⁺ või [BPy]⁺ iooni sisaldavad ioonpaarid.

Eelnev näide on kooskõlas joonisega 6, millelt on näha, et [BMIm]⁺ ning [BPy]⁺ puhul on ioonpaaridel madal LUMO energia, mis omakorda soodustab laenguülekanne anioonilt katioonile, sest aniooni HOMO-l paiknevad elektronid on lähedasema energiaga katiooni LUMO energiale ning seega toimub ülekanne suuremal määral.

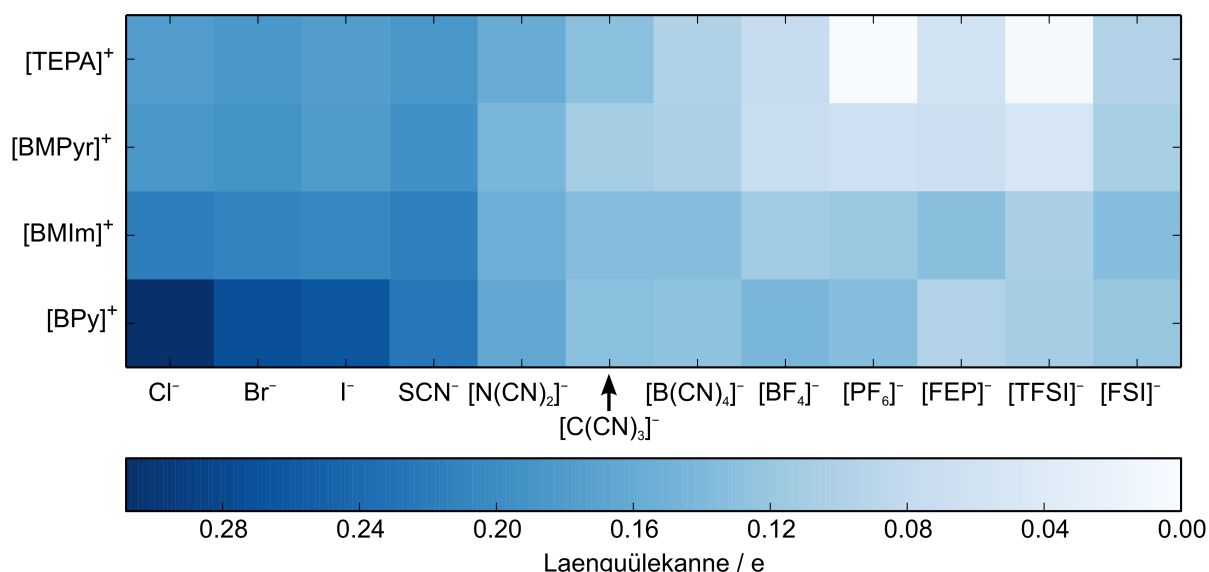
Anioonidest on jäigad fluorisisaldavad anioonid pigem kõrgema dipoolmomendiga ning pehmemad tsüanaadid pigem madalamaga, välja arvatud $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Seda võib samuti seletada HOMO/LUMO energiatega joonise alusel, ehk kõrgema HOMO väärtusega anioonide HOMO-l olevad elektronid on vastavalt kõrgema energiaga ning seostuvad soodsamalt katiooni LUMO-ga, mis viib laenguülekanne kasvuni.

3.2.1 Laenguülekanne ioonpaaris

CHELPG (*Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method*) laengute meetodi on välja töötanud Breneman ja Wiberg [47]. Aatomilaenguid sobitatakse nii, et summaarne molekulaarne elektrostaatiline potentsiaal jääks valitud molekuli punktides samaks. Kõigepealt jagatakse kuubikujuline ruum võrgustikuks ning arvutatakse seal regulaarselt jaotatud punktides molekulaarne elektrostaatiline potentsiaal. Seejärel sobitatakse aatomilaenguid, et reprodutseerida sama molekulaarse elektrostaatilise potentsiaali väärtust, kusjuures jäetakse kõrvale kõik võrgustiku sõlmpunktid, mis asetsesid molekuli van der Waalsi sfäärist väljas.

Selles töös kasutati CHELPG aatomilaenguid, et ennustada laenguülekanne suurust anioonilt katioonile. Laenguülekanne jäi vahemikku 0,05–0,30 elementaarlaengut (Joonis 6). Ühest küljest oli laenguülekanne suurem anioonide puhul, millele vastavates ioonpaarides oli suurem interaktsioonienergia (Joonis 5) ning väiksem suuremate anioonide korral. Teisest küljest oli laenguülekanne suurem ioonpaaride puhul, milles aniooni ϵ_{HOMO} ja katiooni ϵ_{LUMO} on ligilähedased (nt $[\text{BPy}]\text{Cl}$ korral).

Ioonsete vedelike teaduslikul uurimisel pööratakse erilist tähelepanu kloriidiooni sisaldavatele ioonsetele vedelikele. Neid kasutatakse lihtsa mudelina MD simulatsioonide jaoks [32–34].



Joonis 6: Laenguülekanne ioonpaaris anioonilt katioonile, mis on arvutatud CHELPG meetodi põhjal.

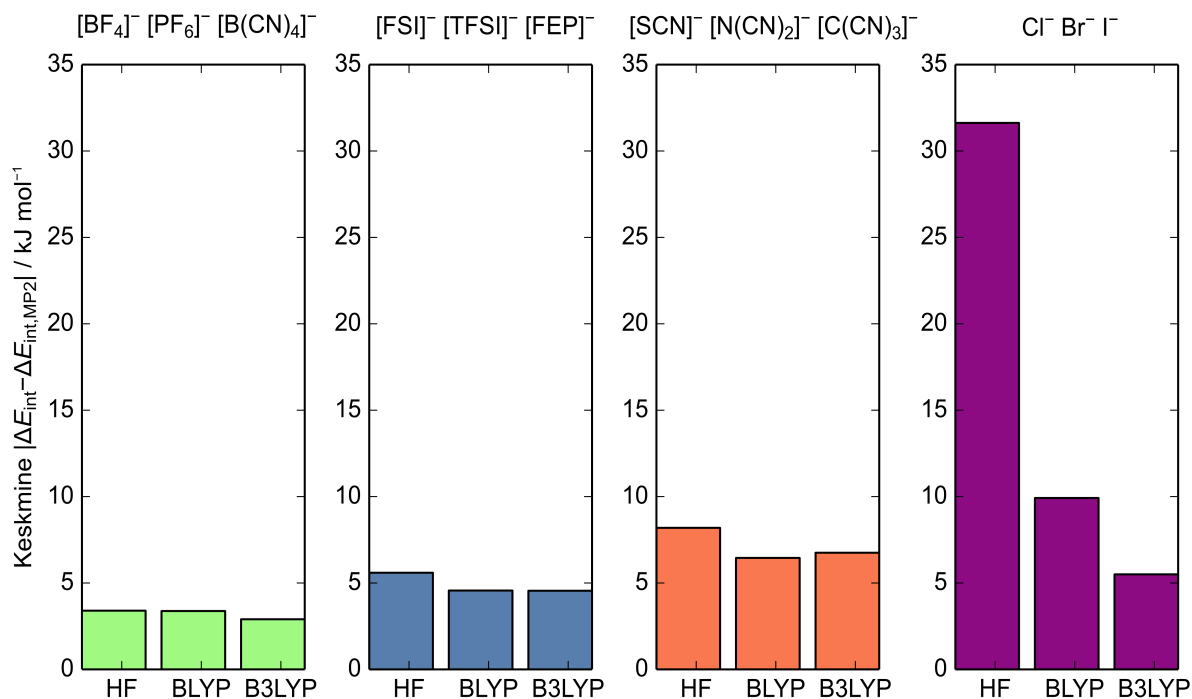
Rigby ja Izgorodina uurisid imidasooliumil põhinevate ioonsete vedelike laengujaotust ning leidsid laenguülekande suuruse anioonidelt katioonidele olevat 0,2e–0,3e. Ülehinnatud laenguülekanne võib olla põhjustatud SIE-t arvestamata jätmises ning sellest tulenev ebatäpne laengujaotus mõjutab suuresti MD simulatsiooni tulemusi [35]. Bhargava ja Balasubramian ning Hanke *et al* viisid läbi MD simulatsioone, kasutades jõuväljades kloriidiooni laenguga –1e (ehk oletades, et laenguülekannet katiooni ja aniooni vahel ei eksisteeri) ning saadud tulemused olid rahuldavas kooskõlas eksperimentaalsete staatiliste omadustega, kuid mitte dünaamiliste omaduste, nagu juhtivuse või viskoossuse, hindamisel [36,37]. Liu *et al* töötasid välja jõuvälja meetodi (UAFF), arvutamaks MD jõuvälja parameetreid kloriidiooni sisaldava ioonse vedeliku (täpsemalt MMImCl-i) jaoks. UAFF-iga leitud parameetritega teostatud MD simulatsioonide tulemused on eksperimentaalsetele andmetele lähedased, kuid jõuvälja parameetrite arvutuseks kuluv aeg on umbes neljandik vastava *ab initio* arvutuse kestvusest [38]. Lehmann *et al* arvutasid MMImCl-is kloori aatomilaenguks –0,86e [39]. Bühl *et al* leidsid erinevate meetoditega kloriidiooni laenguid, mis jäid vahemiku –0,67e kuni –0,78e [40]. Sarnase tulemuseni jõudsid ka Dommert ja Holm, kes arvutasid *ab initio* MD-st tehtud lihtsustuse järgi ioonide laenguks –0,63e [41]. Erinevate meetoditega määrati kloriidiooni laenguid väga laias vahemikus (–0,63e kuni –0,86e). Üks olulisematest põhjustest, miks tulemused nii tugevalt sõltuvad arvutusmeetodi valikust, on tõenäoliselt SIE. Antud töö tulemused kinnitavad seda väidet – MP2 tasemel on Cl aatomi osalaeng –0,78e, märgatavalt erineb BLYP-i tulemus (–0,67e), mida mõjutab SIE.

3.3 Erinevate meetodite interaktsioonienergiate võrdlus

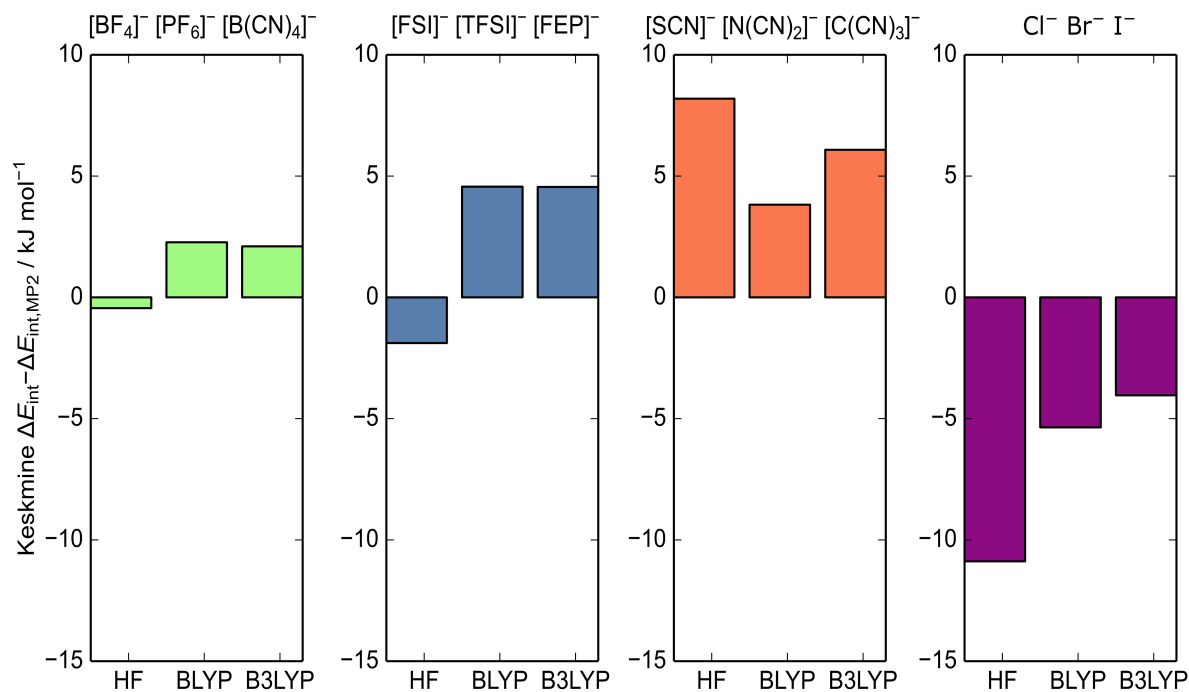
Tulpdiagrammidel (Joonis 8) on võrreldud Hartree–Focki meetodi, tihedusfunktsionaalteooria meetodi (BLYP funktsionaal) ning hübriidse funktsionaaliga (B3LYP) arvutatud interaktsioonienergiate keskmist erinevust vastavatest interaktsioonienergiatest arvutatuna MP2 meetodiga.

On näha, et stabiilsemate ionpaaride korral (ioonpaaridega, millel on suurem LUMO-HOMO vahe joonisel 4, näiteks boraadid, fosfaadid) on HF tulemused näiliselt väga lähedased MP2-le, kuid muude anioonidega ionpaaride korral on BLYP ning B3LYP tulemused tunduvalt paremad.

Tulpdiagrammid joonisel 7 on sarnased eelmistele, kuid võrreldud on arvutatud interaktsioonienergiate keskmist absoluutset erinevust vastavatest interaktsioonienergiatest arvutatuna MP2 meetodiga. Juhuslikud erimärgilised tulemused ei kompenseeri sel juhul üksteist ning meetodeid saab seega paremini võrrelda.



Joonis 7: Erinevate meetoditega arvatud interaktsioonienergiate absoluutne keskmine erinevus võrdlusmeetodist sõltuvalt millise aniooniga ionpaare vaadelda.



Joonis 8: Erinevate meetoditega arvatud interaktsioonienergiate keskmine erinevus võrdlusmeetodist sõltuvalt millise aniooniga ionpaare vaadelda.

Samuti on sellel joonisel erinevus MP2-st väiksem stabiilsemate ioonpaaride puhul, kuid suhteliselt täpsemad on pigem BLYP ning B3LYP funktsionaalid. Eriti hästi eristuvad kasutatud funktsionaalid halogeniidide interaktsioonienergiate absoluutse erinevuse korral, kus HF viga on väga suur (üle 30 kJ mol⁻¹), ka BLYP-i erinevus võrdlusmeetodist suureneb kuni 10 kJ mol⁻¹-ini, kuid hübriidne B3LYP funktsionaali tulemused praktiliselt ei halvene võrreldes teiste stabiilsemate ioonpaaridega. Arvestades, et arvutused hübriitsete funktsionaalidega on suurusjärgu võrra aeglasemad kui lihtsa GGA funktsionaaliga, siis on õigustatud kasutada viimast koos D3 ja gCP korrektsioonidega teostamaks arvutusi ioonsete vedelikega, mille HOMO–LUMO vahe on piisavalt suur. Vastasel juhul on otstarbekam kasutada hübriidseid funktsionaale. Detailsem analüüs jääb selle töö vaatlusalast välja ning viiakse läbi eraldi.

4 JÄRELDUSED JA ARUTELU

4.1 Arvutuslike ning eksperimentaalsete andmete võrdlus

Järgnevalt keskendume kaht tüüpi omadustele: elektronskruktuurile ning ioonpaaride interaktsioonienergiatele.

4.1.1 Elektrokeemiline stabiilsus

Ioonpaaride elektronstruktuur, täpsemalt ϵ_{HOMO} ja ϵ_{LUMO} , on seotud ioonpaari elektrokeemiliste redokspotentsiaalidega, millel toimub laenguülekanne iooni ja elektroodi vahel. Esimesel lähendusel eeldatakse, et elektronid vahetatakse ioonse vedeliku ϵ_{HOMO} -st või ϵ_{LUMO} -le. Ioonse vedeliku anoodne ning katoodne piir avaldavad vastavalt valemitele:

$$V_{\text{katoodne}} = -\frac{\epsilon_{\text{LUMO}}}{e}, \quad V_{\text{anoodne}} = -\frac{\epsilon_{\text{HOMO}}}{e}.$$

Reaalne mehhanism võib olla palju keerulisem kui lihtne elektroniülekanne vastavale ioonile (või temalt ära), kuid elektronstruktuuri analüüs annab siiski väärtuslikku informatsiooni ioonsete vedelike stabiilsuse kohta. Ioonpaari ϵ_{HOMO} ja ϵ_{LUMO} väärtuseid võib lihtsalt hinnata, nagu näidatud seksioonis 3.1, samas kui täpsemaid elektrontasemete tihedusi (DOS) on uuritud vaid mõnekümne vedeliku faasi puhul [48,49] ning mõne piirpinna [50,51] simulatsiooni põhjal. Selles töös saadud tulemused on rahuldavas kooskõlas keerukamate lähenduste ning eksperimentaalsete andmetega. Kõige olulisem on, et ioonpaari ϵ_{HOMO} ja ϵ_{LUMO} väärtuste analüüsi abil võib hinnata vastava ioonse vedelikku suhtelist stabiilsust. Nimelt, vastavalt joonisele 4 langeb elektrokeemiline stabiilsus reas: $[\text{TEPA}]^+$, $[\text{BMPyr}]^+ > [\text{BMIm}]^+ > [\text{Bpy}]^+$. Nagu jooniselt 4 näha on kõige stabiilsemad ioonsed vedelikud need, mille aniooniks on $[\text{PF}_6]^-$ või $[\text{BF}_4]^-$, kuid need anioonid võivad hüdrolüüsuda, seega vastavad ioonsed vedelikud on väga tundlikud vee kui ebapuhtuse suhtes [52]. Teised elektrokeemiliselt stabiilsed anioonid nagu $[\text{FSI}]^-$ ja $[\text{TFSI}]^-$ on vee suhtes inertsed, kuid neid sisaldavad ioonsed vedelikud on suurema viskoossusega (η), kui need, mis sisaldavad $[\text{PF}_6]^-$ või $[\text{BF}_4]^-$ aniooni [53].

Sellel põhjusel kasutatakse $[\text{PF}_6]^-$ ja $[\text{BF}_4]^-$ anioone ning $[\text{TEPA}]^+$ ja $[\text{BMIm}]^+$ sarnased katioone sisaldavaid ioonseid vedelikke superkondensaatorites [9], kus madal viskoossus on oluline. $[\text{FSI}]^-$ ja $[\text{TFSI}]^-$ anioone ning $[\text{BMPyr}]^+$ katiooni sisaldavaid ioonseid vedelikke uuritakse, et neid kasutada patareides, kus on tähtsaim stabiilsus [54].

Halogeniide sisaldavad ioonsed vedelikud on elektrokeemiliselt tunduvalt aktiivsemad ning seda omadust tahetakse kasutada ära, rakendades neid päikesepatareides ning superkondensaatorites, kus nad oleks vastavalt kaasatud energia muundumise ning salvestamise protsessidesse [55,56]. Tsüanaadid on huvipakkuvad kui asendajad fluorisisaldavatele anioonidele

ioonsetes vedelikes, sest fluor on keskkonnale ohtlik element (vaata viiteid artiklis [57] ning [9]). Kokkuvõttes sõltub ioonse vedeliku elektrokeemilise rakendusala potentsiaalivahemik mitmetest parameetritest, millest elektrokeemiline stabiilsus ja juhtivus ($\sigma \sim \eta^{-1}$) on kõige olulisemad. Näiteks võime anda hinnangu, et pürrolidiiniumil põhinevad ionpaarid on uuritustest stabiilseimad, kuid ainult HOMO/LUMO väärtuste põhjal ei saa me täpselt ennustada reaalselt rakendatavat potentsiaalivahemikku selle pere ioonsetele vedelikele. Lisaks peaksime olema võimelised ennustama ka vastavaid dünaamilisi omadusi, mis on tihedalt seotud ionide vaheliste interaktsioonide tugevusega.

Tabel 1: Selles töös BLYP funktsionaaliga arvutatud ionpaaride elektrokeemiliste stabiilsusakende võrdlus teiste tööde tulemustega. a – Ong *et al* uurisid ionpaare, mis sisaldasid propüülmetüülpürrolidiinium katiooni, kuid see on arvatavasti stabiilsuselt väga sarnane butüülmetüülpürrolidiiniumile.

Elektrokeemiline stabiilsus (arvutatud ϵ_{LUMO} ja ϵ_{HOMO} vahest) / V			
Allikas:	[48]	[49]	Selle töö tulemused
[BMIm][PF ₆]	3.74	4.16	4.97
[BMIm][BF ₄]	3.82	4.05	4.74
[BMIm][TFSI]	3.87	2.35	3.82
[BMPyr][PF ₆]	5.38 ^a		6.07
[BMPyr][BF ₄]	5.36 ^a		5.85
[BMPyr][TFSI]	4.46 ^a		5.23

Tabel 2: Selles töös BLYP funktsionaaliga arvutatud ϵ_{HOMO} võrdlus teise töö tulemusetga. a – Weingarh *et al* uurisid ionpaare, mis sisaldasid etüülmetüülmidasoolium katiooni, kuid see väike erinevus katiooni alküülahelas antud tulemusi eeldatavasti palju ei muuda.

ϵ_{HOMO} / eV		
Allikas:	[57]	Selle töö tulemused
[BMIm][N(CN) ₂]	-4.09 ^a	-4.47
[BMIm][C(CN) ₃]	-4.46 ^a	-4.50
[BMIm][B(CN) ₄]	-6.76 ^a	-7.22

4.2 Energeetika ja dünaamika

Ioonpaari interaktsioonienergia annab üldise hinnangu summaarsele molaarsele interaktsioonienergiale vastava ioonse vedeliku vedelas ning tahkes olekus. Kristallvõres on kogu molaarne interaktsioonienergia ekvivalentne võreenergiale (U_L), mis on seotud üksikute ionpaaride geomeetriaatega läbi tegurite, mille hulka kuulub võre Madelungi konstant (M):

$$U_L = M\Delta E_{\text{int.}}$$

Aurustumise/sublimeerumise protsessis lahutatakse ionpaarid vedelikust/tahkisest ning vastav entalpiamuut avaldub kui $\Delta H_{\text{vap}} \approx -(M - 1)\Delta E_{\text{int.}}$

Tabelis 3 võrreldakse arvutatud ΔE_{int} väärtuseid mõõdetud ΔH_{vap} väärtustega [58]. $-\Delta H_{\text{vap}}/\Delta E_{\text{int}}$ suhte väärtusest 0,39(3) tulenevalt on Madelungi konstant umbes 1,39(3). Izgorodina *et al* on hinnanud Madelungi konstanti ionste vedelike kristallide kogumikule, arvestades ainult elektrostaatilisi interaktsiooni ning nad jõudsid väga sarnaste M väärtusteni (näiteks 1,34 [BMIm]Cl korral) [59]. Sellest võib järeldada, et erinevate ionsete vedelike pakend tahkises on sarnane ning seega võib üksiku ionpaari interaktsioonienergiat seostada mitmete makroskoopiliste omadustega.

Tabel 3: Eksperimentaalselt määratud ΔH_{vap} ja arvutatud ΔE_{int} väärtused.

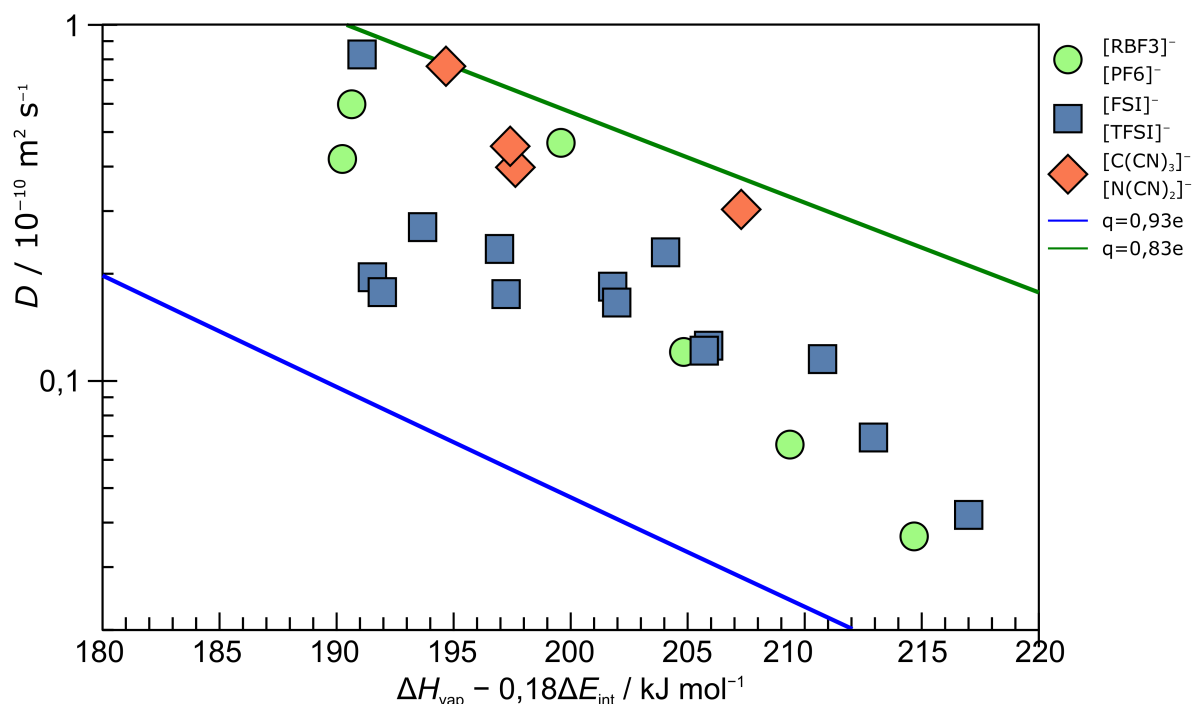
	$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta E_{\text{int}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$M = 1 - \Delta H_{\text{vap}}/\Delta E_{\text{int}}$
[BMIm][BF ₄]	135	366	1,37
[BMIm][C(CN) ₃]	128,5	332	1,39
[BMIm][N(CN) ₂]	141,4	362	1,39
[BMIm][TFSI]	119,7	350	1,34
[BMIm]Br	143,1	386	1,37
[BMIm]Cl	138,5	418	1,33
[BMPyr][N(CN) ₂]	143	357	1,40
[BMPyr][TFSI]	131,6	328	1,40
[BPy][BF ₄]	148	353	1,42
[BPy][TFSI]	127,1	341	1,37

Keskmine: 1,39(3)

Borodin leidis korrelatsiooni aurustumisentalpia (ΔH_{vap}), molaarruumala (V_{m}) ning difusiooni koefitsiendi (D) vahel: $D \sim V_{\text{m}}^{2/3} \exp(\Delta H_{\text{vap}}/RT)$ [53]. Varela teooria kohaselt [60] difundeeruvad ionid hüpates tühimikesse pseudovõrestikus. Difusioon on kineetiline protsess, mille määrab edukate hüpete arv üle piirava energiabarjääri pseudovõrestikus. Seda võib kirjeldada järgmise valemiga:

$$D = r^2 \omega \simeq r^2 \left(\frac{k_{\text{B}} T}{h} \right) P \exp \left(\frac{-\Delta E_{\text{a}}}{RT} \right),$$

kus ω on keskmine hüpete sagedus, r on suhteline hüppekaugus (proptsioonaaalne anioon–katioon vahekaugusega), k_{B} on Boltzmanni konstant, h on Plancki konstant, P on tõenäosus, et tekib tühimik, mille raadius on suurem kui $r/2$, $\Delta E_{\text{a}} \approx -aq^2/r$. Eksperimentaalsete andmete järgi on ΔE_{a} väärtused suurusvahemikus 20–40 kJ/mol [61]. Diskussiooni jätkuks reprodutseerime graafiku Borodini tööst ning lisame kaks kõverat, mis kujutavad iseenesliku diffusiooni-koefitsiendi sõltvust lanegust ning interaktsioonienergiast, kui parameeter $a = 0,1$.



Joonis 9: Iseenesliku difusioonikoefitsiendi sõltuvus interaktsioonienergiast. Andmed on võetud [53]. Sirged on joonestatud elneva võrrandi abil ($a = 0,1$). Märkus, [FSI]⁻ andmepunktid asuvad kõrgemal kui [TFSI]⁻ omad.

Näidatud andmete ning arvutatud teoreetiliste sirgete vahel on selge kvalitatiivne kooskõla: [TFSI]⁻ ioone sisaldavatelioonstel vedelikel on madalamad difusioonikoefitsiendid kuiioonstel vedelikel, mis sisaldavad $[X(CN)_n]^-$ ioone. Ioonide laeng ning interaktsioonienergia mõjutavad selgelt difusiooni kiirust. Seda efekti tõstis hiljuti esile Tsazuki, väites et „difusioon aeglustub, kui tõmbejõud katiooni ning aniooni vahel muutub suuremaks” [62]. See seos on elegantne, sest proportsionaalsuskoefitsient võrrandis $\Delta E_a \approx -aq^2/r$ jääb umbes samaks ($a = 0,1$) ka suure andmekogumi puhul (Joonis 9). Eksperimentaalselt on 14 ioonse vedeliku puhul tõestatud, et keskmine hüppesagedus (ω) on võrdeline elektrijuhtivusega [63]. Simulatsioonides näidati 29 ioonse vedelikuga, kuidas ioonpaari eluiga ($t \sim \omega^{-1}$) on pöördvõrdelises sõltuvuses tema elektrijuhtivusega [64]. Nii eksperimentaalsed kui ka arvutuslikud tulemused toetavad Varela teooriat ja Joonisel 9 näidatud tulemusi.

Läbi Stokes–Einsteinini ning Nernst–Einsteinini võrrandite on difusioonikoefitsient (seega ka ΔE_{int}) seotud ioonse vedeliku viskoossuse ning elektrijuhtivusega, sest vastavalt $\eta \sim D^{-1}$ ja $\sigma \sim D$ [4]. Seega on katiooni ning aniooni vahelise interaktsiooni määr väga oluline ioonse vedeliku dünaamiliste parameetrite kujunemisele. Interaktsioonienergiat võib kasutada deskriptorina kvantitatiivses struktuur–aktiivsus sõltuvuse (QSAR) mudelites, andmaks hinnangut ioonsete vedelike massitranspordi omadustele. Need mudelid luuakse läbi statistilise analüüsi ning korrelatsiooni olemasolevate eksperimentaalsete andmete ning arvutatud omaduste vahel, võttes arvesse vaadeldavate ioonide spetsiifilisi struktuurilisi omadusi [65].

Praeguseni on enamikes QSAR-i uuringutes QSAR mudeleid kombineeritud üksikute ionide DFT arvutustulemustega, mis tähendab, et DFT arvutuste hulk kasvab aritmeetiliselt uuritavate ionide arvu suurenemisel. Suuremate ionsete assotsiaatide omaduste arvutamisel kasvab vajaminevate simulatsioonide arv geomeetriliselt ka kõige lihtsamal juhul kui vaadeldavaks assotsiaadiks on üks ionpaar. Käesolevas töös näitasime, kuidas selliseid arvutusi saab lihtsamalt läbi viia, andmeid optimaalselt andmebaasi vormis hallata ning automaatselt analüüsida. Toodud andmed viitavad sellele, et kõige stabiilsemad ioonsed vedelikud on kõrge viskoossusega ning vähemstabiilsed ioonsed vedelikud on vastavalt madalama viskoossusega. Elektrokeemia suhtes võivad huvi pakkuda $[B(CN)_4]^-$ aniooni sisaldavad ioonsed vedelikud, millele võib ennustada nii suurt elektrokeemilise stabiilsuse akent kui ka head juhtivust. Täiendavate uuringute raames plaanime fokuseeruda nende ionsete vedelike omadustele.

4.3 Tulevikuperspektiivid

Andmebaasi on kavas laiendada rohkemate ionsete vedelikega ning teha avalikuks. Huvipakkuvad on madala viskoossusega stabiilsed ioonsed vedelikud ($[B(CN)_4]^-$ derivaadid), magnetiliste omadustega ioonsed vedelikud (nt $[FeCl_4]^-$ aniooni sisaldavad ioonsed vedelikud), elektrokeemiliseks sadestamiseks sobilikud ioonsed vedelikud (nt $[AlCl_4]^-$ ning $[GeCl_4]^-$), nitraadid ja (tio)karbonaadid (nt $[RNO_2]^-$ ning $[RCO_2]^-$), biolagunevad ioonsed vedelikud (koliini baasil) jne.

Töövoogu on plaanis integreerida sarnaselt Qu *et al* tööle [2] arvutusvigade automaatne parandus ning viia QSAR analüüsi, ennustamaks omadusi, mida otseselt arvutada on keeruline. Lisaks QSAR analüüsile on lähituleviku eesmärgiks kaasata töövoogu samm, kus viiakse läbi MD simulatsioon, et optimeerida ionilise vedeliku assotsiaadi struktuuri, mille tulemusena saab reaalsema ülevaate interaktsioonienergiatest ning elektrontasemete tihedusest. Kaugemas tulevikus planeerime välja töötada komplekti DFTB (*Density Functional Tight Binding*) parameetritest suurema aja- ja suuruskaalaga ionsete vedelike arvutusteks. Olemasolev andmebaas on nende arengusuundade jaoks kesksel kohal.

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö käigus koostati automaatne töövoog, mida kasutati 448 ioonseid vedelikke uuriva arvutussimulatsiooni läbiviimiseks. Arvutuste läbiviimisel kasutati DFT, HF ning MP2 meetodeid. Kõik arvutustulemused koondati süstemaatiliselt andmebaasi, et lihtsustada andmete haldamist ning analüüsi.

Kuna saadud andmete hulk oli suur, siis muudeti andmetöötlus samuti automaatseks, valmistades skriptid, mis otsivad koostatud andmebaasist parasjagu soovitud väljade (ehk arvutatud omaduste) väärtuseid.

Põhiliselt keskenduti arvutustulemustest ioonpaaride HOMO ja LUMO energia väärtustele ning interaktsioonienergiatele. Need arvutatud parameetrid annavad lihtsustatud kuid asjakohase ülevaate vastavate ioonsete vedelike eksperimentaalsetest omadustest nagu elektroosmiilne stabiilsus ja ioonjuhtivus.

Tulevikus on andmebaasi laiendamist kavas jätkata valitud huvipakkuvate ioonpaaride arvutatud omaduste lisamisega ning MD simulatsioonide läbiviimisega. Suurema andmebaasi korral avaneb ka võimalus rakendada QSAR-mudelit ioonsete vedelike omaduste ennustamiseks.

TÄNUAVALDUSED

Soovin tänada oma juhendajat Vladislav Ivaništševit, kes suunas mind töö käigus, ning Meeri Lembineni ja Karmen Lusti, kes aitasid kaasa töö valmimisele.

SUMMARY

In this work an automated workflow has been constructed and used to carry out 448 quantum chemical calculations of ionic liquids properties. DFT, HF and MP2 methods were used for the calculations. All results were systematically gathered into a database to simplify the data management and analysis.

The analysis of the large amount of the obtained data has been made automatic by preparing a script, which processes the values of the desired fields (*i.e.* the calculated properties) from the aforementioned database.

The main focus in the data analysis was on the HOMO and LUMO energy values as well as on the interaction energies of ions in ionic pairs. These parameters give simplified yet relevant insight into the experimental properties such as electrochemical stability and conductivity of the corresponding ionic liquids.

In the future the database will be expanded with the addition of calculated properties of selected ionic liquids, and the workflow will be supplemented with Molecular Dynamics simulations. The larger database will allow the application of Quantitative Structure–Activity Relationship model for more precise estimation of ionic liquids properties.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, Ionic Liquids at Electrified Interfaces, *Chem. Rev.* 114 (2014) 2978–3036.
- [2] X. Qu, A. Jain, N.N. Rajput, L. Cheng, Y. Zhang, S.P. Ong, et al., The Electrolyte Genome project: A big data approach in battery materials discovery, *Comput. Mater. Sci.* 103 (2015) 56 – 67.
- [3] D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G.D. Elliott, et al., Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 232–250.
- [4] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 5567–5580.
- [5] H. Liu, Y. Liu, J. Li, Ionic liquids in surface electrochemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1685–1697.
- [6] L. Siinor, C. Siimenson, V. Ivaništšev, K. Lust, E. Lust, Influence of cation chemical composition and structure on the double layer capacitance for Bi(111) | room temperature ionic liquid interface, *J. Electroanal. Chem.* 668 (2012) 30–36.
- [7] L. Siinor, K. Lust, E. Lust, Influence of anion composition and size on the double layer capacitance for Bi(111) | room temperature ionic liquid interface, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1058–1061.
- [8] A. Tõnisoo, J. Kruusma, R. Pärna, A. Kikas, M. Hirsimäki, E. Nõmmiste, et al., In Situ XPS Studies of Electrochemically Negatively Polarized Molybdenum Carbide Derived Carbon Double Layer Capacitor Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1084–A1093.
- [9] H. Kurig, M. Vestli, K. Tõnurist, A. Jänes, E. Lust, Influence of Room Temperature Ionic Liquid Anion Chemical Composition and Electrical Charge Delocalization on the Supercapacitor Properties, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A944–A951.
- [10] J. Torop, M. Arulepp, T. Sugino, K. Asaka, A. Jänes, E. Lust, et al., Microporous and Mesoporous Carbide-Derived Carbons for Strain Modification of Electromechanical Actuators, *Langmuir.* 30 (2014) 2583–2587.
- [11] I. Krossing, J.M. Slattery, C. Daguenet, P.J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13427–13434.
- [12] K.E. Johnson, What’s an ionic liquid?, *Interface-Electrochem. Soc.* 16 (2007) 38–41.
- [13] R. Giernoth, Task-Specific Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 2834–2839.
- [14] T. Engel, *Quantum chemistry and spectroscopy*, Pearson, 2006.
- [15] C. Møller, M.S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys Rev.* 46 (1934) 618–622.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys Rev.* 136 (1964) B864–B871.
- [17] K. Burke, The ABC of DFT, <http://dft.uci.edu/doc/g1.pdf>, 2007.
- [18] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys Rev.* 140 (1965) A1133–A1138.
- [19] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, Density Functional Theory of Electronic Structure, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12974–12980.
- [20] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys Rev A.* 38 (1988) 3098–3100.
- [21] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys Rev B.* 37 (1988) 785–789.
- [22] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57.

- [23] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 7413–7421.
- [24] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305.
- [25] J. Brandenburg, S. Grimme, Dispersion Corrected Hartree–Fock and Density Functional Theory for Organic Crystal Structure Prediction, in: S. Atahan-Evrenk, A. Aspuru-Guzik (Eds.), *Predict. Calc. Cryst. Struct.*, Springer International Publishing, 2014: pp. 1–23.
- [26] S. Grimme, W. Hujo, B. Kirchner, Performance of dispersion-corrected density functional theory for the interactions in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 4875–4883.
- [27] S. Zahn, D. MacFarlane, E.I. Izgorodina, Assessment of Kohn-Sham Density Functional Theory and Moller-Plesset Perturbation Theory for Ionic Liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 13664–13675.
- [28] S. Patchkovskii, T. Ziegler, Phosphorus NMR Chemical Shifts with Self-Interaction Free, Gradient-Corrected DFT, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 1088–1099.
- [29] S. Patchkovskii, T. Ziegler, Improving “difficult” reaction barriers with self-interaction corrected density functional theory, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 7806–7813.
- [30] S. Patchkovskii, J. Autschbach, T. Ziegler, Curing difficult cases in magnetic properties prediction with self-interaction corrected density functional theory, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 26–42.
- [31] E.I. Izgorodina, U.L. Bernard, D.R. MacFarlane, Ion-Pair Binding Energies of Ionic Liquids: Can DFT Compete with Ab Initio-Based Methods?, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 7064–7072.
- [32] L. del Olmo, R. López, J.M. García de la Vega, Effect of the molecular structure in the prediction of thermodynamic properties for 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid, *Int. J. Quantum Chem.* 113 (2013) 852–858.
- [33] P.A. Hunt, The simulation of imidazolium-based ionic liquids, *Mol. Simul.* 32 (2006) 1–10.
- [34] I. Skarmoutsos, D. Dellis, R.P. Matthews, T. Welton, P.A. Hunt, Hydrogen Bonding in 1-Butyl- and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.* 116 (2012) 4921–4933.
- [35] J. Rigby, E.I. Izgorodina, Assessment of atomic partial charge schemes for polarisation and charge transfer effects in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 1632–1646.
- [36] B.L. Bhargava, S. Balasubramanian, Dynamics in a room-temperature ionic liquid: A computer simulation study of 1,3-dimethylimidazolium chloride, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 144505.
- [37] C.G. Hanke, S.L. Price, R.M. Lynden-Bell, Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts, *Mol. Phys.* 99 (2001) 801–809.
- [38] Z.P. Liu, T. Chen, A. Bell, B. Smit, Improved United-Atom Force Field for 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloride, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 4572–4582.
- [39] S.B.C. Lehmann, M. Roatsch, M. Schöppke, B. Kirchner, On the physical origin of the cation–anion intermediate bond in ionic liquids Part I. Placing a (weak) hydrogen bond between two charges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 7473.
- [40] M. Bühl, A. Chaumont, R. Schurhammer, G. Wipff, Ab Initio Molecular Dynamics of Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Chloride, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 18591–18599.
- [41] F. Dommert, C. Holm, Refining classical force fields for ionic liquids: theory and application to [MMIM][Cl], *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2037.
- [42] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78.
- [43] COSMObaseIL database, (n.d.). <http://www.cosmologic.de/products/cosmobase.html>.

- [44] K. Kirchner, V. Ivaništšev, NaRIBaS. A scripting framework for computational modeling of Nanomaterials and Room Temperature Ionic Liquids in Bulk and Slab., <http://sourceforge.net/projects/naribas>.
- [45] Tartu Ülikooli Oowncloudi server, <https://owncloud.ut.ee>.
- [46] J.D. Hunter, Matplotlib: A 2D graphics environment, *Comput. Sci. Eng.* 9 (2007) 90–95.
- [47] C.M. Breneman, K.B. Wiberg, Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 361–373.
- [48] S.P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, G. Ceder, Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2979–2986.
- [49] Y. Zhang, C. Shi, J.F. Brennecke, E.J. Maginn, Refined Method for Predicting Electrochemical Windows of Ionic Liquids and Experimental Validation Studies, *J. Phys. Chem. B.* 118 (2014) 6250–6255.
- [50] T.P.C. Klaver, M. Luppi, M.H.F. Sluiter, M.C. Kroon, B.J. Thijsse, DFT Study of 1,3-Dimethylimidazolium Tetrafluoroborate on Al and Cu(111) Surfaces, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 14718–14730.
- [51] H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, H. Matsumoto, Ab initio study of EMIM-BF₄ crystal interaction with a Li(100) surface as a model for ionic liquid/Li interfaces in Li-ion batteries, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 244705.
- [52] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 3744–3749.
- [53] O. Borodin, Relation between Heat of Vaporization, Ion Transport, Molar Volume, and Cation- Anion Binding Energy for Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 12353–12357.
- [54] K. Xu, Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503–11618.
- [55] K. Takagi, S. Magaino, H. Saito, T. Aoki, D. Aoki, Measurements and evaluation of dye-sensitized solar cell performance, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 14 (2013) 1–12.
- [56] T. Tooming, T. Thomberg, L. Siinor, K. Tõnurist, A. Jänes, E. Lust, A Type High Capacitance Supercapacitor Based on Mixed Room Temperature Ionic Liquids Containing Specifically Adsorbed Iodide Anions, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A222–A227.
- [57] D. Weingarh, I. Czekaj, Z. Fei, A. Foelske-Schmitz, P.J. Dyson, A. Wokaun, et al., Electrochemical Stability of Imidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups in the Anion: A Cyclic Voltammetry, XPS and DFT Study, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) H611–H615.
- [58] G.J. Kabo, Y.U. Paulechka, D.H. Zaitsau, A.S. Firaha, Prediction of the enthalpies of vaporization for room-temperature ionic liquids: Correlations and a substitution-based additive scheme, *Thermochim. Acta.* 609 (2015) 7 – 19.
- [59] E.I. Izgorodina, U.L. Bernard, P.M. Dean, J.M. Pringle, D.R. MacFarlane, The Madelung Constant of Organic Salts, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 4834–4839.
- [60] L.M. Varela, J. Carrete, M. García, J.R. Rodríguez, L.J. Gallego, M. Turmine, et al., Pseudolattice theory of ionic liquids, in: A. Kokorin (Ed.), *Ion. Liq. Theory Prop. New Approaches*, InTech, Shanghai, 2011: pp. 347–366.
- [61] R.G. Evans, O.V. Klymenko, P.D. Price, S.G. Davies, C. Hardacre, R.G. Compton, A Comparative Electrochemical Study of Diffusion in Room Temperature Ionic Liquid Solvents versus Acetonitrile, *ChemPhysChem.* 6 (2005) 526–533.
- [62] S. Tsuzuki, Factors Controlling the Diffusion of Ions in Ionic Liquids, *ChemPhysChem.* 13 (2012) 1664–1670.
- [63] J.R. Sangoro, C. Iacob, A. Serghei, C. Friedrich, F. Kremer, Universal scaling of charge transport in glass-forming ionic liquids, *Phys Chem Chem Phys.* 11 (2009) 913–916.

- [64] Y. Zhang, E.J. Maginn, Direct Correlation between Ionic Liquid Transport Properties and Ion Pair Lifetimes: A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 700–705.
- [65] P. Eiden, S. Bulut, T. Köchner, C. Friedrich, T. Schubert, I. Krossing, In Silico Predictions of the Temperature-Dependent Viscosities and Electrical Conductivities of Functionalized and Nonfunctionalized Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 300–309.

LISAD

Tabel 4: Antud töös esinenud arvutusvead ning nende parandamine.

Viga	Lahendus
LC-BLYP ebatäpne	Integratsioonivõrgustiku tihendamaks muutmine
Mälu puudujääk	Lubada arvutusprotsessile rohkem operatiivmälu
Arvutus ei koondunud	Lubada rohkem iteratsioone, kasutada vaid ühte protsessorit
Meetod ei ühildu RIJK-ga	Kontrollida meetodi ühilduvust antud lähendusega

```
1      ! SED_METHOD_SED SED_FUNCTIONAL_SED SED_BASISSET_SED
2      ! PAL4
3      ! CHELPG
4      * xyzfile 0 1 SED_CATION_SEDSED_ANION_SED.xyz
5
6      %output
7      PrintLevel Normal
8      Print[ P_Hirshfeld ] 1
9      end
10
11     %elprop
12     Dipole true
13     end
14
15     %method
16     Grid 7
17     end
18
19     % MaxCore 1000
```

Skript 2: Arvutuse sisendfaili mall. SED_MÄRKŠÖNA_SED tähistab välja, mis lõigatakse välja ja asendatakse defineeritud parameetriga. Samuti asendatakse mallist arvutuse sisendfaili valmistamisel ka sisendfaili nimi.

```

1      # Transfer list entries to bash variables
2      anion_name=$(echo ${current_anion[0]} | awk '{print $1}')
3      cation_name=$(echo ${current_cation[0]} | awk '{print $1}')
4      method_name=$(echo ${current_method[0]} | awk '{print $1}' | sed
's,\\/,\\/,g')
5      functional_name=$(echo ${current_functional[0]} | awk '{print $1}' | sed
's,\\/,\\/,g')
6      basisset_name=$(echo ${current_basisset[0]} | awk '{print $1}' | sed
's,\\/,\\/,g')
7      version_name=$(echo ${current_version[0]} | awk '{print $1}')
8
9      echo SYSMEM PARAMETERS
10     echo Anion $anion_name
11     echo Cation $cation_name
12     echo Method $method_name
13     echo Functional $functional_name
14     echo Basis-set $basisset_name
15
16     # Define path for storing configurations / computational data
17     fullpath=$(echo $cation_name$anion_name/$method_name/$functional_name/
$basisset_name/$version_name/ | sed 's,\\/,\\/,g')
18
19     mkdir -p $dir_experiments/$fullpath
20
21     # Make new input file
22
23     cd $dir_systempreparation
24
25     sed 's+SED_METHOD_SED+'$method_name'+g' ionic-pair-calc.inp >
$cation_name$anion_name.inp
26     sed -i 's/SED_ANION_SED/'$anion_name'/g' $cation_name$anion_name.inp
27     sed -i 's/SED_CATION_SED/'$cation_name'/g' $cation_name$anion_name.inp
28     sed -i 's/SED_FUNCTIONAL_SED/'$functional_name'/g'
$cation_name$anion_name.inp
29     sed -i 's/SED_BASISSET_SED/'$basisset_name'/g' $cation_name$anion_name.inp
30     sed -i 's/___/ /g' $cation_name$anion_name.inp
31
32     cp $dir_systempreparation/xyz3/$cation_name$anion_name.xyz $dir_orca/
33     cp $cation_name$anion_name.inp $dir_orca
34     cd $dir_orca
35     ./orca $cation_name$anion_name.inp > $cation_name$anion_name.out
36
37     rm *prop
38     mv $cation_name$anion_name.* $dir_experiments/$fullpath/

```

Skript 3: NaRiBaS-i tööülesanne arvutuse läbiviimiseks.

```

1  import json
2  file = open("SED_CATION_SEDSED_ANION_SED.out")
3
4  Mulliken_Start=[]
5  Mulliken_End = []
6  Orbital_Energy_Start=[]
7  Orbital_Energy_End = []
8  Energy = []
9  Coordinates_Start = []
10 Coordinates_End = []
11 Hirshfeld_Start = []
12 Hirshfeld_End = []
13 Dipole = []
14 Chelpg_start = []
15 Chelpg_end = []
16
17 for i, line in enumerate(file):
18     if "MULLIKEN ATOMIC CHARGES" in line:
19         Mulliken_Start.append(i)
20     elif "Sum of atomic charges" in line:
21         Mulliken_End.append(i)
22     elif "FINAL SINGLE POINT ENERGY" in line:
23         Energy.append(i)
24     elif "ORBITAL ENERGIES" in line:
25         Orbital_Energy_Start.append(i)
26     elif "MULLIKEN POPULATION ANALYSIS" in line:
27         Orbital_Energy_End.append(i)
28     elif "CARTESIAN COORDINATES (ANGSTROEM)" in line:
29         Coordinates_Start.append(i)
30     elif "CARTESIAN COORDINATES (A.U.)" in line:
31         Coordinates_End.append(i)
32     elif "HIRSHFELD ANALYSIS" in line:
33         Hirshfeld_Start.append(i)
34     elif "Total SCF time:" in line:
35         Hirshfeld_End.append(i)
36     elif "Debye" in line:
37         Dipole.append(i)
38     elif "CHELPG Charges" in line:
39         Chelpg_start.append(i)
40     elif "CHELPG charges" in line:
41         Chelpg_end.append(i)
42
43 file.close()
44
45 ### PRINT CONTENT
46 file = open("SED_CATION_SEDSED_ANION_SED.out").readlines()
47
48 #Energy
49 EnergyY = []
50 EnergyY.append(file[Energy[-1]].split())
51
52 #Hirshfeld
53 HirshfeldD = []
54
55 for j in range(Hirshfeld_Start[-1],Hirshfeld_End[-1]):
56     if "---" not in file[j]:
57         if "TIMINGS" not in file[j]:
58             if "Total SCF time:" not in file[j]:
59                 HirshfeldD.append(file[j])
60
61 #Mulliken
62 MullikenN = []
63 for a in range(Mulliken_Start[-1],Mulliken_End[-1]):
64     if "---" not in file[a]:
65         MullikenN.append(file[a])
66
67 #HOMO/LUMO
68 Orbital_Energy_Occ = []
69 Orbital_Energy_Emp = []
70 for j in range(Orbital_Energy_Start[-1],Orbital_Energy_End[-1]):
71     if " 2.0000 " in file[j]:

```

```

72     Orbital_Energy_Occ.append(file[j].split())
73     elif " 0.0000 " in file[j]:
74         Orbital_Energy_Emp.append(file[j].split())
75
76     #Dipole
77     Dipool = []
78     Dipool.append(file[Dipole[-1]].split())
79
80     #CHelpG
81     chelp = []
82     for j in range(Chelpg_start[-1],Chelpg_end[-1]):
83         if "---" not in file[j]:
84             chelp.append(file[j])
85
86     #Coordinates
87     CoordinatesS = []
88     for j in range(Coordinates_Start[-1],Coordinates_End[-1]):
89         if "---" not in file[j]:
90             CoordinatesS.append(file[j])
91
92     json_data=open('db.json')
93     data=json.load(json_data)
94     keys = data[0].keys()
95
96     random=0
97     for i in range (len(keys)):
98         if "name" in data[0][keys[i]]:
99             if data[0][keys[i]]["name"] == "SED_CATION_SEDSED_ANION_SED":
100                 random = 1
101                 species = int(keys[i])
102                 break
103     if random == 0:
104         data[0][int(len(keys))+1] = {"name": "SED_CATION_SEDSED_ANION_SED", "ca-
105         tion": "SED_CATION_SED", "anion": "SED_ANION_SED"}
106         species = int(len(keys))+1
107         json_data.close()
108         compIle=open('db.json', 'w+')
109         compIle.write(json.dumps(data, indent=2))
110         json_data=open('db.json')
111         #data=json.load(json_data)
112         keys = data[0].keys()
113     random2=0
114     for j in range (len(keys)):
115         if "functional" in data[0][keys[j]]:
116             if data[0][keys[j]]["method"] == "SED_METHOD_SED":
117                 if data[0][keys[j]]["functional"] == "SED_FUNCTIONAL_SED":
118                     if data[0][keys[j]]["basis_set"] == "SED_BASISSET_SED":
119                         random2 = 1
120                         method = int(keys[j])
121                         break
122     if random2 == 0:
123         data[0][int(len(keys))+1] = {"method": "SED_METHOD_SED", "functional":
124         "SED_FUNCTIONAL_SED", "basis_set": "SED_BASISSET_SED"}
125         method = int(len(keys))+1
126         json_data.close()
127         compIle=open('db.json', 'w+')
128         compIle.write(json.dumps(data, indent=2))
129         json_data=open('db.json')
130         #data=json.load(json_data)
131         keys = data[0].keys()
132         data[0][int(len(keys))+1] = {"species": species, "method": method, "energy":
133         EnergyY[-1][4], "dipole": Dipool[-1][3], "homo":Orbital_Energy_Occ[-1][3],
134         "lumo":Orbital_Energy_Emp[0][3], "mulliken":Mulliken, "coordinates":CoordinatesS,
135         "chelpg":chelp, "hirshfeld":Hirshfeld}
136
137     json_data.close()
138     compIle=open('db.json', 'w+')
139     compIle.write(json.dumps(data, indent=2))

```

Skript 4: Skript, millega kogutakse NaRIBaS-i abiga arvutustulemusi väljundfailidest andmebaasi.

```

1  import json
2  json_data=open('db.json')
3  data=json.load(json_data)
4  keys = data[0].keys()
5
6  HOMO=[]
7  LUMO=[]
8  ANNO=[]
9  katioon=[]
10 anioon=[]
11
12 for i in range(len(keys)):
13     if "hirshfeld" in data[0][keys[i]]:
14         a = data[0][keys[i]]["method"]
15
16         if data[0][str(a)]["functional"] == "RI-MP2":
17             HOMO.append(data[0][keys[i]]["homo"])
18             LUMO.append(data[0][keys[i]]["lumo"])
19             ID= str(data[0][keys[i]]["species"])
20             if "anion" in data[0][ID]:
21                 if "cation" in data[0][ID]:
22                     ANNO.append(str(data[0][ID]["name"]))
23                     katioon.append(str(data[0][ID]["cation"]))
24                     anioon.append(str(data[0][ID]["anion"]))
25
26 json_data.close()

```

Skript 5: Skript, mis kogub andmetöötuse jaoks kõik MP2 meetodiga arvatud ioonpaaride HOMO ning LUMO energiad ja vastavate ioonpaaride nimed listidesse.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Karl Karu,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
ANDMEBAAS IOONSETE VEDELIKE ARVUTATUD OMADUSTEST,
mille juhendaja on Vladislav Ivaništšev.

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2015**